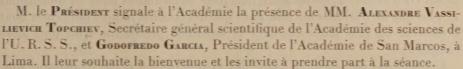
## ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 AOUT 1953.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE



M. A. V. Topchiev a reçu, le mois dernier, à l'Académie des sciences de Moscou, une délégation d'universitaires français parmi lesquels se trouvaient cinq membres de l'Académie : MM. Robert Courrier, Arnaud Denjoy, Roger Heim, Pierre-Paul Grassé et Maurice Lemoigne. M. Robert Courrier profite de la présence de M. Topchiev à la séance pour le remercier; il le prie de transmettre à l'Académie des sciences de l'U. R. S. S. l'expression de la gratitude de la délégation française pour l'accueil cordial et généreux qui lui a été réservé en Union Soviétique.

MAGNÉTISME. — Énergie des parois de Bloch dans les couches minces. Note (\*) de M. Louis Néel.

On montre que l'énergie d'une paroi de Bloch, située dans une couche mince continue, augmente d'abord à mesure que l'épaisseur de la couche diminue, passe par un maximum puis reprend sa valeur normale quand la couche est devenue excessivement mince.

Comme l'a montré F. Bloch (¹), la paroi séparant deux domaines élémentaires, d'aimantation spontanée  $J_1$  et  $J_2$ , possède une épaisseur finie  $2\,a_0$  à l'intérieur de laquelle l'aimantation spontanée tourne progressivement de la direction de  $J_1$  à la direction de  $J_2$ . Donnons en effet à la paroi une épaisseur arbitraire  $2\,a$ . L'énergie de cette paroi est la somme de deux termes dont le premier  $E_\infty$  représente l'énergie de Weiss-Heisenberg et est inversement proportionnel à a; le second  $E_c$  provient de l'énergie magnétocristalline et est proportionnel à a. Il en résulte qu'en désignant par  $\gamma_0$  et  $a_0$  deux constantes,

<sup>(\*)</sup> Séance du 1er août 1955.

<sup>(1)</sup> Z. Physik, 74, 1932, p. 295.

l'énergie totale E, s'écrit sous la forme

(1) 
$$E_t = E_w + E_c = \frac{1}{2} \gamma_0 \left( \frac{a_0}{a} + \frac{a}{a_0} \right)$$

qui met en évidence le fait que  $E_t$  possède un minimum égal à  $\gamma_0$  pour  $a = a_0$ . Pour du fer et pour une paroi séparant deux domaines aimantés antiparallèlement, on obtient (²) environ  $\gamma_0 = 1, 4 \text{ erg/cm}^2$  et  $a_0 = 10^{-5} \text{ cm}$ .

On a pris l'habitude de considérer  $\gamma_0$  et  $a_0$  comme deux constantes dont la valeur ne dépend que de la nature de la substance. En réalité, il n'en est ainsi que pour les parois dont les dimensions latérales sont très grandes vis-à-vis de  $a_0$ . Or il existe en pratique des domaines élémentaires dont les dimensions ne sont que de quelques microns ainsi que des couches minces uniformes dont l'épaisseur est plus faible encore : la condition précédente n'est plus alors remplie.

Considérons par exemple, dans une couche mince plane d'épaisseur uniforme D, deux domaines aimantés antiparallèlement dans le plan de la couche et séparés par une paroi plane, perpendiculaire au plan de la couche et parallèle à l'aimantation spontanée des domaines adjacents. A l'intérieur de cette paroi, l'aimantation spontanée tourne progressivement de 180°, en restant parallèle au plan de la paroi. La densité volumique de magnétisme reste partout nulle mais une densité superficielle apparaît à l'intersection de la paroi avec la surface de la couche : là, dans une bande de largeur 2a, la densité superficielle varie entre o et + J<sub>s</sub> ou entre o et - J<sub>s</sub> (J<sub>s</sub> = aimantation spontanée). Dans l'expression de l'énergie s'introduit un terme magnétostatique qui fait augmenter l'énergie de la paroi et en fait diminuer l'épaisseur.

Pour évaluer ces effets en fonction de D, supposons que la paroi se déforme en conservant la même épaisseur, partout à l'intérieur de la couche mince. L'énergie magnétostatique est en gros égale à celle de deux bandes de largeur a, portant des densités de charge + J<sub>s</sub> et - J<sub>s</sub> et situées à une distance D l'une de l'autre. L'énergie correspondante est approximativement l'énergie de champ démagnétisant d'un cylindre elliptique droit de section aD, d'un rapport d'axe D/a, et d'aimantation J<sub>s</sub> parallèle au grand axe de longueur D. L'énergie magnétostatique E<sub>m</sub>, rapportée à 1 cm² de paroi, s'écrit alors :

$$\mathbf{E}_m = \frac{2\pi a^2 \mathbf{J}_s^2}{a+\mathbf{D}}.$$

Comme nous le montrerons plus loin, il faut supposer que a est petit devant D. Dans ces conditions l'énergie totale  $E_t' = E_w + E_c + E_m$  s'écrit ici en première approximation sous la forme

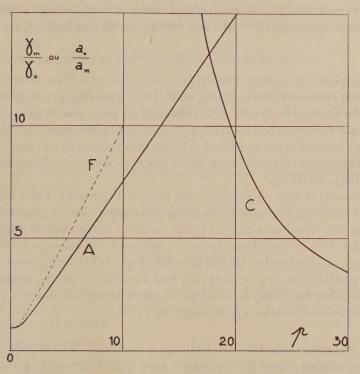
$$\frac{2E_t'}{\gamma_0} = x + \frac{1}{x} + \frac{1}{2}p^3x^2$$

<sup>(2)</sup> L. NEEL, Cahiers de Phys., 25, 1944, p. 1.

après avoir posé

$$x = \frac{a}{a_0}; \qquad p^3 = \frac{8\pi J_s^2 u_0^2}{\gamma_0 D}.$$

La recherche du minimum de  $E_t$  est élémentaire; donnons simplement les résultats. En désignant par  $a_m$  et  $\gamma_m$  les valeurs de l'épaisseur et de l'énergie de paroi correspondant au minimum de  $E_t$ , nous avons représenté sur la figure, en fonction du paramètre p, les valeurs de  $a_0/a_m$  (courbe F) et de  $\gamma_m/\gamma_0$  (courbe A).



A titre d'application, prenons une couche de fer  $(J_s=1700)$  d'épaisseur  $D=5.10^{-3}$  cm; on a alors  $p^3=105$  et l'on déduit des courbes tracées  $a_m=0,21$   $a_0$  et  $\gamma_m=3,6\gamma_0$ . Dans une couche mince de fer de 0,5  $\mu$  d'épaisseur, les parois de Bloch sont ainsi 5 fois moins épaisses que les parois normales et ont une énergie près de 4 fois plus grande : il s'agit donc d'un effet important.

L'allure de la courbe A qui est asymptote à la droite  $\gamma_m/\gamma_0 = 3p/4$  montre que  $\gamma_m$  devrait augmenter indéfiniment à mesure que D diminue. En réalité, lorsque a devient grand devant D, l'aimantation spontanée, en tournant à l'intérieur de la paroi de la direction de  $J_4$  à celle de  $J_2$ , préfère rester dans le plan de la couche plutôt que dans le plan de la paroi : l'énergie totale minimum est plus faible. L'énergie magnétostatique est alors approximativement celle

de deux bandes parallèles, portant des densités de charge  $+J_s$  et  $-J_s$ , de largeur D et distantes de a. Cette énergie s'égale en première approximation à celle d'un cylindre elliptique droit, de section aD, de rapport d'axe égal à D/a, aimanté suivant le grand axe qui est cette fois-ci celui de longueur a. L'énergie magnétostatique de 1 cm² de paroi est alors

$$\mathbf{E}_m' = \frac{2\pi a \mathbf{D} \mathbf{J}_s^2}{a + \mathbf{D}}$$

Quand D est petit devant a, cette énergie tend vers la valeur  $2\pi \mathrm{DJ}_s^2$  indépendante de l'épaisseur a de paroi. La paroi conserve donc dans ces conditions son épaisseur normale  $a_0$  tandis que son énergie  $\gamma_m$  est une fonction de D donnée par

 $\gamma_m = \gamma_0 + 2\pi D J_s^2$ .

En adoptant les valeurs numériques indiquées plus haut relatives au fer, nous avons représenté sur la figure, en C, les valeurs de  $\gamma_m/\gamma_0$  en fonction de p. La courbe C coupe la courbe A au voisinage du point p=17,5;  $\gamma_m/\gamma_0=13,5$  qui marque le moment où l'aimantation spontanée passe d'un mode de rotation à l'autre : les parties des courbes A et C qui sont voisines de ce point ne doivent d'ailleurs pas être très précises, à cause des approximations faites au dénominateur de  $E_m$  ou de  $E_m'$ .

Finalement, il faut en conclure que lorsque l'épaisseur d'une lame mince continue diminue, l'énergie d'une paroi perpendiculaire au plan de la couche passe par une valeur maximale et tend à nouveau vers sa valeur normale pour les couches très minces. Pour le fer, ce maximum est atteint au voisinage de D=100 Å et est au moins dix fois plus grand que la valeur normale.

Il est possible que ce processus soit, tout au moins en partie, responsable de l'augmentation du champ coercitif qui apparaît lorsqu'on diminue l'épaisseur des lames minces continues ferromagnétiques (3).

M. le Président informe l'Académie qu'à l'occasion de la fête de l'Assomption, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 17 août au lieu du lundi 15.

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. Robert Courrier:

Académie des sciences de l'U.R.S.S. Sessia Akademii nauk SSSR po mirnomou ispolizovaniou atomnoi energii. 1-5 ioulia 1955. (Session de l'Académie des sciences de l'U.R.S.S. sur l'utilisation pacifique de l'énergie atomique). Plenarnæ zasedanie. Zasedania otdelenia fiziko-matematitcheskik naouk. Zasedania otdelenia khimitcheskik naouk. Zasedania otdelenia biologitcheskik naouk. Zasedania otdelenia teknitcheskik naouk.

<sup>(3)</sup> L. Neel, Remarques sur la théorie des propriétés magnétiques des couches minces et des grains fins (Colloque sur les propriétés magnétiques des lames minces, Alger, 1955).

Académie bulgare des sciences. Izvestia Instituuta po Morphologia. Volume I. Spisanie na Bioulgarskata Akademia na naoukite. Kn. 1-2. Comptes rendus, Tomes 1 à 7.

## CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

- 1º Services américains d'information. Structure de l'Agriculture américaine.
- 2º Ejercito argentino. Resena historica del Instituto geografico militar. Su mision y su obra.
  - 3º Instituto geografico militar argentino. Atlas, nºs 1, 2.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — Sur certains systèmes d'équations aux dérivées partielles quasi linéaires (II). Note de M. Jacques Ezra, transmise par M. Joseph Pérès.

On indique une variante de la méthode opérationnelle exposée précédemment. On montre, sur l'exemple d'un système de type elliptique, son application à l'étude des problèmes aux limites.

Envisageons un autre aspect du calcul présenté dans une Note (¹) antérieure, relatif au système

$$(\Pi) \qquad \qquad \frac{\partial}{\partial x} \mathrm{X}^l(xyuv) = \frac{\partial}{\partial y} \mathrm{Y}^l(xyuv) + \mathrm{Z}^l(xyuv). \qquad (i=1,\,2,)$$

 $f(M, M_0)$  désigne ici une fonction de M(xy) à dérivées secondes continues dans le domaine D, au lieu d'une parametrix.  $x_0$  et  $y_0$  sont des paramètres, coordonnées de  $M_0$  dans D.

La relation III devient ainsi:

$$(\text{III } bis) \qquad \int_{\mathbf{D}} f_{y^4}^0 \mathbf{Y}^1 dx \, dy - \int_{\mathbf{D}} f_y^0 \mathbf{Z}^1 dx \, dy - \int_{\mathbf{D}} f_{xy}^0 \mathbf{X}^1 dx \, dy + \int_{\mathbf{C}} f_y^0 (\mathbf{Y}^1 dx + \mathbf{X}^1 dy) = \mathbf{0}.$$

u(xy) et v(xy) étant fixés, solutions du système, cette relation peut être considérée comme une équation intégrale de première espèce d'inconnue  $Y^{1}(xy)$ , de noyau  $f^{0}_{y^{2}}$ 

$$\int_{\Omega} f_{y^2}^0 \mathbf{Y}^1 dx dy = \mathcal{S}^0(x y u v).$$

Si l'on trouve un opérateur résolvant  $\mathfrak{C}^0$  pour un choix convenable de  $f^0$ ,

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 240, 1955, p. 270.

les solutions de (II) vérifient

(IV bis) 
$$Y_1[x_0y_0u(x^0y^0)v(x_0y_0)] = \mathfrak{V}_0. \mathcal{J}(xyuv).$$

Problème aux limites linéaire pour le système de type elliptique

$$(1) u_x - v_y = \mathbf{A}(xyuv) u_y + v_x = \mathbf{B}(xyuv).$$

Les solutions éventuelles vérifient

$$\int_{D} (f_{x^{2}}^{0} + f_{y^{2}}^{0}) u \, dx \, dy = \int_{D} -(f_{x}^{0} \mathbf{A} + f_{y}^{0} \mathbf{B}) \, dx \, dy + \int_{C} (f_{x}^{0} \mathbf{v} - f_{y}^{0} u) \, dx + (f_{x}^{0} u + f_{y}^{0} \mathbf{v}) \, dy \int_{D} (h_{x^{2}}^{0} + h_{y^{2}}^{0}) \, v \, dx \, dy = \int_{D} (-h_{x}^{0} \mathbf{B} + h_{y}^{0} \mathbf{A}) \, dx \, dy + \int_{C} -(h_{x}^{0} u + h_{y}^{0} \mathbf{v}) \, dx + (h_{x}^{0} \mathbf{v} - h_{y}^{0} u) \, dy.$$

On étudie les solutions de (1) dans un domaine D convexe limité par une courbe simple fermée suffisamment régulière C. Sur C d'arc (s) est satisfaite une relation linéaire donnée

(3) 
$$ul(s) + vm(s) = r(s)$$
, (coefficients à dérivée continue)

d'une forme telle que le système linéaire :

$$u_x - v_y = a(xy), \qquad u_y + v_x = b(xy)$$

admette dans D une solution unique vérifiant (3), quels que soient a et b continus lipschitziens.

Le problème est de déterminer les fonctions auxiliaires  $f^0$  et  $h^0$  telles que :

1° leurs valeurs sur la frontière C de D font que les intégrales au contour sont des fonctions de M<sub>0</sub> définies par les données;

2º pour les points M intérieurs à D :

$$f_{x^2}^{01} + f_{y^2}^0 = F(M, M_0), \qquad h_{x^2}^0 + h_{y^2}^0 = H(M, M_0),$$

F et H continus étant astreints à définir des transformations intégrales dans D opérant sur les seconds membres des relations (2) considérés comme fonctions de  $M_0$ . (Existence et unicité de l'opérateur inverse désigné par  $\mathfrak{F}^0$  dans la méthode générale).

On utilise une application ponctuelle convenable du domaine D sur un quart de plan, où l'on connaît de telles transformations intégrales. (Celles de Fourier ou Laplace à deux dimensions, par exemple).

On définit ensuite  $F(M, M_0)$  et  $H(M, M_0)$  par l'application inverse à partir du noyau de l'intégrale exprimé dans le quart du plan.

Les formules (2) deviennent :

(4) 
$$\begin{cases} \int_{D} F(M, M_{0}) u \, dx \, dy = \int_{D} - (f_{x}^{0}A + f_{y}^{0}B) \, dx \, dy + \int_{C} N^{0} r'(s) \, ds, \\ \int_{D} H(M, M_{0}) v \, dx \, dy = \int_{D} (-h_{x}^{0}B + h_{y}^{0}A) \, dx \, dy + \int_{C} Q^{0} r'(s) \, ds. \end{cases}$$

D'après un raisonnement classique, on définit alors un ensemble de transformations T opérant sur les couples de fonctions continues à dérivées premières bornées mesurables dans D + C, normées par

$$||u, v|| = \max_{0 \in C} (\text{env. sup. } |u|, |v|) + \max_{0 \in C} \left(\text{env. sup. } \left|\frac{\partial u}{\partial x_i}\right|, \left|\frac{\partial v}{\partial x_i}\right|\right)$$

La transformation est définie par

$$(\mathbf{U}, \mathbf{V}) = \mathbf{T}(u, \mathfrak{c}),$$

si dans D:

$$U_x - V_y = A(xyuv), \quad U_y + V_x = B(xyuv)$$

et si sur C:

$$U l(s) + V m(s) = r(s).$$

Grâce aux propriétés des transformations intégrales de noyaux F, H, les équations de type (4) liant (U,V) à (u,v) montrent que l'opération T est continue et complètement continue sur un ensemble convexe fermé  $\|u,v\| \leq R$  sous des hypothèses convenables sur les fonctions de quatre variables A et B: par exemple lipschitziennes à coefficients bornés par rapport à chacune des variables.

Le théorème du point fixe de M. Schauder (2) assure alors l'existence d'un couple u(xy), v(xy), invariant par T, solution du problème aux limites (3) pour le système (1).

ESPACE DE HILBERT. — Sur certaines courbes dans l'espace de Hilbert. Note (\*) de MM. Alberto Calderón et Allen Devinatz, présentée par M. Jean Leray.

Soit  $\mathcal{H}$  un espace de Hilbert réel,  $U_t$  un groupe faiblement continu de transformations orthogonales de  $\mathcal{H}$  à un paramètre réel t, et f(o) un élément de  $\mathcal{H}$  tel que  $f(t) = U_t f(o)$  ait une infinité de dérivées fortes par rapport à t. Si l'on applique la définition de la dérivée on obtient aisément  $f'(t) = U_t f'(o)$ , et par induction,  $f^{(n)}(t) = U_t f^{(n)}(o)$ . La norme de  $f^{(n)}(t)$  est donc constante et égale à celle de  $f^{(n)}(o)$ .

<sup>(2)</sup> Studia mathematica, 2, 1930, p. 171.

<sup>(\*)</sup> Séance du 27 juin 1955.

Dans cette Note nous voulons démontrer que, réciproquement, si f(t) et toutes ses dérivées ont des normes constantes, alors f(t) est de la forme  $f(t) = U_t f(0)$  où  $U_t$  est un groupe de transformations orthogonales, à condition que les nombres  $\mu_n$  définis par  $\mu_{2n} = \|f^{(n)}\|^2$ ,  $\mu_{2n+1} = 0$  admettent une représentation unique comme les moments d'une distribution de masses sur l'axe réel. Si cette dernière condition n'est pas remplie le résultat cesse d'être valable. Géométriquement on peut interpréter ceci comme le fait qu'une courbe à courbures constantes n'est déterminée par la donnée de ses courbures et de son repère intrinsèque en un point que si sa matrice de Frenet multipliée par  $i = \sqrt{-1}$  est essentiellement autoadjointe. Nous reviendrons sur ceci à la fin de cette Note.

Commençons par démontrer que si les normes des  $f^{(n)}(t)$  sont toutes constantes, les fonctions  $[f^{(n)}(t), f^{(m)}(t)]$  sont des constantes aussi. En dérivant  $[f^{(n)}(t), f^{(n)}(t)]$  on obtient  $[f^{(n)}, f^{(n+1)}] = 0$ . Si l'on suppose que  $[f^{(n)}, f^{(m)}]$  est indépendant de t pour n+m=k en dérivant de nouveau on obtient

$$[f^{(n+1)}, f^{(m)}] = -[f^{(n)}, f^{(m+1)}] = \dots = \pm [f^{(\frac{n+m+1}{2})}, f^{(\frac{n+m+1}{2})}]$$

 $\sin n + m$  est impair et

$$[f^{(n+1)}, f^{(m)}] = \dots = \pm [f^{(\frac{n+m}{2}+1)}, f^{(\frac{n+m}{2})}] = 0$$

si n+m est pair;  $[f^{(n)}, f^{(m)}]$  est donc constant aussi pour n+m=k+1, et une induction achève la démonstration.

Considérons maintenant l'espace complexe de Hilbert  $\overline{\mathcal{H}} = \mathcal{H} + i\mathcal{H}$  de tous les vecteurs u+iv,  $u, v \in \mathcal{H}$ . Soit  $\mathcal{M}$  le sous-espace de  $\overline{\mathcal{H}}$  déterminé par les  $f^{(n)}(o), n=0,2,4,\ldots,\mathcal{H}$  celui déterminé par les  $f^{(n)}(o), n=1,3,5,\ldots$ , et  $\mathcal{L}$  leur complément orthogonal. Comme  $[f^{(n)}(o), f^{(m)}(o)] = o$  si n+m est impair,  $\mathcal{H}$  et  $\mathcal{M}$  sont orthogonaux. Posons Tx = -x pour  $x \in \mathcal{H}$  et Tx = x pour x appartenant à  $\mathcal{M}$  ou  $\mathcal{L}$ , et introduisons la conjugaison J,  $J(u+iv) = T(u-iv), u, v \in \mathcal{H}$  (4).

D'autre part soit H l'opération linéaire définie par  $\mathrm{H}f^{(n)}(o)=-if^{(n+1)}(o),$   $\mathrm{H}\mathcal{L}=0.$  Comme l'ensemble des vecteurs  $f^{(n)}(t)$  bouge rigidement, toute relation linéaire valable pour les  $f^{(n)}(o)$  est valable pour les  $f^{(n)}(t)$ , et par dérivation reste aussi valable si l'on remplace  $f^{(n)}(t)$  par  $f^{(n+1)}(t)$ . L'opération H est par conséquent bien définie et, comme on voit aisément, symétrique et réelle par rapport à la conjugaison introduite plus haut, et il existe alors un prolongement  $\overline{\mathrm{H}}$  autoadjoint réel de H. Alors

$$f^{(n)}(\mathbf{o}) = i \, \overline{\mathrm{H}} \, f^{(n-1)}(\mathbf{o}) = \ldots = i^n \, \overline{\mathrm{H}}^n f(\mathbf{o}), \\ [f^{(n)}(\mathbf{o}), f^{(m)}(\mathbf{o})] = i^{n-m} [\overline{\mathrm{H}}^n f(\mathbf{o}), \overline{\mathrm{H}}^m f(\mathbf{o})] = i^{n-m} [\overline{\mathrm{H}}^{n+m} f(\mathbf{o}), f(\mathbf{o})]$$

<sup>(1)</sup> Voir F. Riesz et Béla Sz. Nagy, Leçons d'Analyse Fonctionnelle, 2º éd., Budapest, 1953, p. 327.

et comme  $[f^{(n)}(o), f^{(m)}(o)] = o$  pour n + m impair on obtient

$$\mu_n = \left[\overline{\mathrm{H}}^n f(\mathrm{o}), f(\mathrm{o})\right] = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda^n d\left[\mathrm{E}_{\lambda} f(\mathrm{o}), f(\mathrm{o})\right],$$

où les  $E_{\lambda}$  sont les projections de la résolution spectrale de  $\overline{H}$ , ce qui montre que les  $\mu_n$  sont des moments.

Si le problème des moments pour les  $\mu_n$  est déterminé, la mesure  $d[E_k f(o), f(o)]$  est unique. D'autre part on a aussi

$$\begin{split} \dot{t}^{m-n} [ \, \mathbf{E}_{\sigma} f^{(n)}(\mathbf{o}), f^{(m)}(\mathbf{o}) \, ] = & \big[ \, \mathbf{E}_{\sigma} \, \overline{\mathbf{H}}^{n} f(\mathbf{o}), \, \overline{\mathbf{H}}^{m} f(\mathbf{o}) \, \big] \\ = & \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda^{n+m} \, d[\mathbf{E}_{\lambda} \mathbf{E}_{\sigma} f(\mathbf{o}), f(\mathbf{o}) \, ] = & \int_{-\infty}^{\sigma} \lambda^{n+m} \, d[\mathbf{E}_{\lambda} f(\mathbf{o}), f(\mathbf{o}) \, ] \end{split}$$

et comme les  $f^{(n)}(o)$  déterminent  $\mathfrak{M} + \mathfrak{N}$ , si E est la projection sur  $\mathfrak{M} + \mathfrak{N}$  les  $E_{\lambda}E$  sont aussi déterminées, c'est-à-dire  $\overline{H}E$  et par conséquent  $\overline{H} = \overline{H}E$  est déterminée univoquement et coïncide avec la fermeture de H.

Soit maintenant  $V_t$  l'opération définie par  $V_t f^{(n)}(o) = f^{(n)}(t)$ ,  $V_t \mathcal{L} = o$ . Alors pour tout g du domaine de H,  $V_t g$  est fortement différentiable et

$$\frac{d}{dt}\mathbf{V}_{t}g=i\mathbf{V}_{t}\mathbf{Hg}.$$

Par continuité ceci vaut aussi pour tout g du domaine de la fermeture de H. Si le problème des moments pour les  $\mu_n$  est déterminé, la fermeture  $\overline{H}$  de H est autoadjointe, et il existe des g tels que  $\|\overline{H}^n g\| \leq A^n$ , la constante A dépendant de g. Posons maintenant  $U_t = \exp(i\overline{H}t)$  et E égale à la projection sur  $\mathfrak{M} + \mathfrak{N}$ . Alors on a

$$\frac{d}{dt}\mathbf{U}_{t}\mathbf{E}g = i\mathbf{U}_{t}\mathbf{E}\overline{\mathbf{H}}g$$

et

$$\frac{d^m}{dt^m} \mathbf{U}_t \mathbf{E} g = i^m \mathbf{U}_t \mathbf{E} \overline{\mathbf{H}}^m g.$$

Si g est telle que  $\|\overline{H}^ng\| \leq A^n$  la fonction  $U_t \to g$  est analytique. Également la fonction  $V_t g$  est analytique, et comme les deux fonctions et leurs dérivées coı̈ncident avec les vecteurs  $i^n \overline{H}^n g$ , n = 0, 1, ... pour t = 0, on a  $V_t g = U_t \to g$ . Comme ceci vaut pour un ensemble dense de vecteurs g il résulte que  $V_t = U_t \to g$ . En particulier on a  $f(t) = V_t f(0) = U_t \to g$  (0). D'autre part l'espace  $\mathcal H$  est invariant par rapport aux transformations  $U_t$  et alors leurs restrictions à  $U_t$  forment un groupe orthogonal. Pour voir ceci il suffit de remarquer que les éléments de  $\mathcal H$  sont caractérisés par l'équation TJx = x et montrer que  $TJU_t = U_t TJ$  ce qui implique que  $U_t \mathcal H \subset \mathcal H$ . On a en effet  $TJ(i\overline{H}) = i\overline{H}TJ$  et comme  $dU_t/dt = U_t(i\overline{H})$ , si l'on pose  $W_t = TJU_t - U_t TJ$  on obtient  $W_0 = 0$  et  $dW_t/dt = W_t(i\overline{H})$ , et en raisonnant comme plus haut on tire en conclusion  $W_t = 0$ .

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — Étude de l'écoulement turbulent dans un divergent.

Note (\*) de MM. Antoine Craya et Jean-Pierre Milliat, présentée par M. Joseph Pérès.

Résultats de mesure concernant les distributions des vitesses moyennes et leurs fluctuations longitudinales, dans diverses sections transversales d'un divergent bidimensionnel d'angle total égal à 2° et pour deux nombres de Reynolds. Un régime d'équilibre caractérisé par une affinité de ces distributions a été constaté dans la partie aval du divergent et la transition vers ce régime explorée.

Nous avons décrit précédemment (1) l'installation et les appareils de mesure utilisés en vue d'étudier l'écoulement turbulent dans un divergent bi-dimensionnel.

Les équations du mouvement permettent de prévoir, dans l'hypothèse d'un écoulement moyen radial, la possibilité d'un régime d'équilibre caractérisé par une similitude des profils des vitesses moyennes et des tensions de Reynolds. La similitude du profil des vitesses moyennes résulte immédiatement de l'équation de continuité; posant alors  $U/U_4 = f(\varphi)$ , les équations de Reynolds s'écrivent

$$\begin{split} &\frac{r}{\mathrm{U}_{1}^{2}}\frac{\partial\frac{\overline{P}}{\varrho}}{\partial r}=f^{2}-\frac{r}{\mathrm{U}_{1}^{2}}\left(\frac{\partial\overline{u}^{2}}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial\overline{w}}{\partial\varphi}+\frac{\overline{u}^{2}-\overline{v}^{2}}{r}\right)+\frac{\nu}{\mathrm{U}_{1}r}f'',\\ &\frac{r}{\mathrm{U}_{1}^{2}}\frac{\partial\frac{\overline{P}}{\varrho}}{r\partial\varphi}=-\frac{r}{\mathrm{U}_{1}^{2}}\left(\frac{\partial\overline{u}\overline{v}}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial\overline{v}^{2}}{\partial\varphi}+\frac{2\,\overline{u}\overline{v}}{r}\right)+\frac{2\,\nu}{\mathrm{U}_{1}r}f', \end{split}$$

r et  $\varphi$ , coordonnées polaires d'un point par rapport au sommet et à l'axe du divergent; U, vitesse moyenne sur le rayon; u et v, vitesses de fluctuation sur le rayon et la normale à celui-ci;  $\bar{p}$ , pression moyenne; U<sub>4</sub>, vitesse à l'axe. Pour que les seconds membres de ces équations soient indépendants de r, il suffit que  $\bar{u}^2/\mathrm{U}_1^2$ ,  $\bar{v}^2/\mathrm{U}_1^2$ ,  $\bar{u}v/\mathrm{U}_1^2$  ne soient fonctions que de  $\varphi$ . La vitesse de frottement  $u_{\star}$  se déduisant de la pente de la droite représentative des vitesses dans la couche laminaire par

$$u_{\star}^{2} = \frac{\tau_{0}}{\rho} = \frac{\nu}{r} \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \varphi} = \frac{\nu \, \mathbf{U}_{1}}{r} f_{1}^{r},$$

il en résulte que

$$\frac{u_\star^2}{\mathrm{U}_1^2} = \frac{\mathrm{v}}{\mathrm{U}_1 r} f_1' = \mathrm{const.},$$

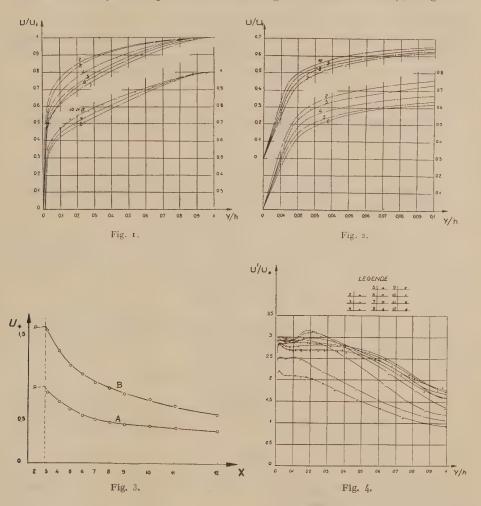
donc  $\overline{u}^2/u_{\star}^2$ ,  $\overline{v}^2/u_{\star}^2$ ,  $\overline{uv}/u_{\star}^2$  ne sont fonctions que de  $\varphi$ .

L'expérience a confirmé l'existence d'un tel régime d'équilibre; elle a permis

<sup>(\*)</sup> Séance du 18 juillet 1955.

<sup>(1)</sup> J.-P. MILLIAT, Comptes rendus, 241, 1955, p. 358.

de plus d'explorer la zone de transition entre le régime à l'entrée du divergent (régime uniforme entre parois parallèles) et le régime d'équilibre défini ci-dessus. Les répartitions des vitesses moyennes sont groupées sur la figure 1 (régime uniforme entre parois parallèles : section 2; régime transitoire : sections 3 à 8; régime d'équilibre dans le divergent : sections 10 à 12); la figure 2



donne ces répartitions près de la paroi (0 < y/h < 0.1); les vitesses de frottement  $u_{\star}$  déduites de la pente de la droite des vitesses dans la couche laminaire, sont rassemblées sur la figure 3. Les répartitions de  $u'/u_{\star}$  ( $u' = \sqrt{u^2}$ ), tracées sur la figure 4, sont bien affines pour les sections 10, 11 et 12; on notera la différence entre les courbes  $u'/u_{\star}$  correspondant aux deux régimes d'équilibre (entre parois parallèles et dans le divergent), l'accroissement

d'énergie turbulente dans le divergent étant lié à l'augmentation du frottement tangentiel dû à la décélération de l'écoulement.

Les résultats présentés dans les figures 1, 2 et 4 concernent un nombre de Reynolds  $U_1h_{|}\nu$  égal à 32 000 (essai A); nous avons également étudié (essai B non présenté faute de place) le cas d'un nombre de Reynolds  $U_1h_{|}\nu = 55$  000.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Sur le spectre de fréquence d'un réseau cristallin. Méthode de résolution approximative de l'équation intégrale du spectre de fréquence. Note (\*) de M. Jean Peretti, transmise par M. Louis Néel.

Dans un travail antérieur, nous avons indiqué que la densité spectrale  $g(\omega)$  des fréquences angulaires propres  $\omega_{\alpha} = 2\pi\nu_{\alpha}$  d'un cristal était solution de l'équation intégrale de Fredholm de première espèce :

(4) 
$$\mathcal{F}(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{g(\omega)}{z - \omega} d\omega,$$

 $\mathcal{F}(z)$  étant définie à l'aide des coefficients du réseau cristallin. Nous nous proposons d'indiquer ici une méthode de résolution approximative de cette équation, généralisant une méthode due à E. W. Montroll (1).

1. On définit les polynomes G, H et f de la variable  $u = z^{-1}$  par les identités

$$(7 \ a) \quad \mathbf{P} \ (z) = z^m \quad \mathbf{G} \left( \frac{\mathbf{I}}{z} \right) \qquad \text{soit} \quad \mathbf{G} (u) \equiv \mathbf{I} + \mathbf{L}_{m-1} u + \mathbf{L}_{m-2} u^2 + \ldots + \mathbf{L}_0 u^{m-1} \equiv \mathbf{I} + f(u),$$

(7 b) 
$$P'(z) = z^{m-1}H\left(\frac{1}{z}\right)$$
 soit  $H(u) \equiv m + (m-1)L_{m-1}u + \ldots + L_1u^{m-1};$ 

 $L_0, L_1, \ldots, L_{m-1}$ , sont des polynomes en  $\cos \theta_1, \cos \theta_2, \cos \theta_3$ . Soit F(u) la fonction définie par

(8) 
$$\mathbf{F}(u) = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\mathbf{H}(u)}{\mathbf{G}(u)} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3.$$

En appelant  $\varphi$  le module de la fréquence angulaire de module maximum,  $\mathrm{H}(u)\,\mathrm{G}^{-1}(u)$  est développable en série dans le cercle de rayon  $\varphi^{-1}$  suivant :

(9) 
$$\frac{\mathrm{H}(u)}{\mathrm{G}(u)} = \mathrm{H}(u) \{ 1 - f(u) + f^2(u) + \ldots + (-1)^n f^n(u) + \ldots \}.$$

H(u) et f(u) étant des polynomes en  $\cos \theta_1$ ,  $\cos \theta_2$ ,  $\cos \theta_3$ , on calcule aisément les fonctions  $F'_n(u)$  définies par

(10) 
$$F_n(u) = (-1)^n \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} H(u) f^n(u) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3$$

<sup>(\*)</sup> Séance du 25 juillet 1955.

<sup>(1)</sup> J. Chem. Phys., 10, 1942, p. 218; 11, 1943, p. 481; 12, 1944, p. 98; 15, 1947, p. 575.

jusqu'à la valeur de n aussi grande que l'on veut.  $F_n(u)$  contenant  $u^n$  en facteur, on obtient une approximation de F(u) à l'ordre n en considérant la somme

$$\mathbf{F}^{n_t}(u) = \sum_{p=0}^{n} \mathbf{F}_p(u).$$

2.  $g(\omega)$  étant nulle à l'extérieur de  $[-\rho, +\rho]$ , par changement de variables effectué sur u et  $\omega$ , l'équation (4) se ramène au type

(11) 
$$F(y) = \int_{-1}^{+1} \frac{g(x) dx}{1 - xy}$$

soit

(12) 
$$F(y) = \int_{-1}^{+1} \frac{g(x) dx}{1 - x^2 y^2}$$

en tenant compte de ce que F(y) et g(x) sont paires. Pour résoudre (12) on introduit la suite de polynomes  $Q_r(x)$  pairs et orthonormés sur [-1,+1] définis par la relation

(13) 
$$(1 - x^2 y^2)^{-1} = \sum_{r=0}^{\infty} \lambda_r Q_r(x) Q_r(y).$$

Ces polynomes sont solution de l'équation intégrale homogène :

(14) 
$$\int_{-1}^{+1} \frac{Q_r(x)}{1 - x^2 y^2} dx = \lambda_r Q_r(y)$$

g(x) et F(x) étant paires, on peut développer suivant les séries :

$$g(x) = \sum_{r=0}^{\infty} g_r Q_r(x),$$

(15b) 
$$F(x) = \sum_{r=0}^{\infty} F_r Q_r(x)$$

les  $g_r$  et  $\mathbf{F}_r$  étant donnés par

$$(16 a) g_r = \int_{-\infty}^{\infty} g(x) Q_r(x) dx$$

(16 b) 
$$\mathbf{F}_r = \int_{-1}^{\infty} \mathbf{F}(x) \, \mathbf{Q}_r(x) \, dx$$

et l'équation intégrale (12) se réduit à  $g_r = \lambda_r^{-1} F_r$ . Cette relation, jointe à (16 b), permet le calcul de g(x) par (15 a). Si l'on choisit pour F(x) la valeur approchée  $F^{(n)}(x)$  du paragraphe 1, on obtient pour g(x) une série approchée, d'autant meilleure que n est grand. La formule (10) permet, contrairement à ce qui se passe dans la méthode de Montroll, de choisir n suffisamment grand.

3. La méthode exposée ci-dessus pour le calcul de  $g(\omega)$  est la plus courte. On rappelle cependant une autre méthode reposant sur la solution de l'équation de Stieltjes :

(18) 
$$h(y) = \int_0^{\infty} \frac{f(x) dx}{x + y}$$

par la formule donnée par Paley et Wiener (2):

(19) 
$$f(x) = \lim_{m \to \infty} \frac{1}{\pi x^{\frac{1}{2}}} \sum_{n=0}^{m} (-1)^n \frac{\left(\pi x \frac{d}{dx}\right)^n}{(2n)!} \left[x^{\frac{1}{2}} h(x)\right].$$

MAGNÉTISME. — Propriétés magnétiques du carbonate neutre de nickel (†) anhydre cristallisé CO<sub>3</sub>Ni. Note (\*) de MM. Henri Bizerre et Belling Tsaï, présentée par M. Gaston Dupouy.

Il existe deux variétés de carbonate de nickel, une variété jaune et une variété verte, de propriétés très voisines (¹). Les produits étudiés ont été préparés par M. de Saint Léon Langlès, la variété verte en faisant tomber goutte à goutte, à 250°C et sous une pression de 120 kg/cm² de gaz carbonique, une solution de CO<sub>2</sub>HNa (0,18 mol dans 100 cm³ d'eau) dans une solution de Cl<sub>2</sub>Ni (0.12 mol dans 100 cm³ d'eau) acidifiée par l'acide chlorhydrique, la variété jaune en opérant à température plus basse, 180°C. avec des solutions très concentrées (0,22 mol de Cl<sub>2</sub>Ni dans 25 cm² d'eau et 0,38 mole de CO<sub>2</sub>HNa dans 100 cm³ d'eau). Alors que les acides dilués attaquent à froid très facilement le carbonate de manganèse et plus lentement le carbonate de fer, les acides chlorhydrique et nitrique, concentrés et bouillants, sont pratiquement sans action sur les deux variétés de CO<sub>2</sub>Ni. Cette résistance remarquable aux acides met en évidence le caractère covalent très prononcé des liaisons entre les groupes CO<sub>3</sub> et Ni.

La susceptibilité magnétique moyenne suit entre 290° k et 60° k la loi de Curie-Weiss (courbes  $a_1$  et  $a_2$ ). Dans le cas du carbonate vert :

$$\chi_{\rm M} = \frac{1.17}{{
m T_{-11}}}, \qquad p_{\rm B} = 2.828 \sqrt{{
m C}_{
m M}} = 3.2.$$

Dans le cas du carbonate jaune :

$$y_{\rm M} = \frac{1.31}{1 + 17}, \qquad p_{\rm R} = 3.53.$$

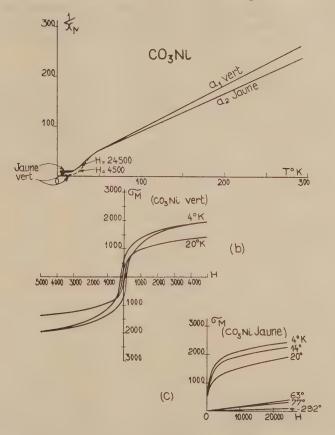
<sup>(2)</sup> R. E. A. C. Palet et N. Wiener, Fourier Transforms in the Complex Domain, p. 41.

<sup>(\*)</sup> Séance du 1er août 1955.

<sup>(1)</sup> DE SAINT LÉON LANGLÈS, Ann. Chim., 7, 1952, p. 568.

les valeurs de  $p_B$  étant voisines de celles trouvées dans le cas de NiCl<sub>2</sub> [ $p_B=3,30$  (<sup>2</sup>)] et de SO<sub>4</sub>Ni [ $p_B=3,31$  (<sup>3</sup>)].

Au-dessous de 40° K l'aimantation n'est plus proportionnelle au champ, la substance devient ferromagnétique. Les cycles d'hystérésis obtenus à 20° K et 4° K avec la variété verte sont représentés en (b). A 4° K l'aimantation rémanente molaire est égale à 593 u.e.m., le champ coercitif est de l'ordre



de 200 œrsteds. Cependant l'aimantation n'a pas encore atteint une valeur constante dans un champ de 24500 œrsteds. Elle est égale à 3305 u.e.m., c'est-à-dire environ 0,3 fois l'aimantation à saturation (11100 u.e.m.) d'un ion gramme Ni<sup>2+</sup>, dans l'hypothèse où chaque ion Ni<sup>2+</sup> possède un moment magnétique égal à 2 magnétons de Bohr, les moments orbitaux étant complètement bloqués par le champ cristallin. Dans les mêmes conditions, l'aimantation pour la variété jaune est égale à 2 420 u.e.m.

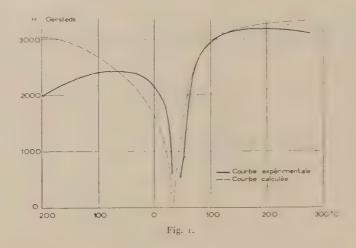
<sup>(2)</sup> STARR, BITTER et KAUFMANN, Phys. Rev., 58, fasc. 2, 1940, p. 980.

<sup>(3)</sup> VAN VLECK, The theory of elec. and mugn. suscept., p. 304.

On ne peut songer à discuter la structure magnétique du carbonate de nickel à basse température tant que l'on n'aura pas mesuré en fonction de la température les valeurs de la chaleur spécifique et des susceptibilités principales et étudié le spectre de diffraction des neutrons.

MAGNÉTISME. — Résonance ferromagnétique des ferrites de gadolinium en fonction de la température, à 9000 MHz. Note (\*) de M. Jean Paulené, transmise par M. Louis Néel.

L'étude thermomagnétique du ferrite de gadolinium (¹) a montré que ce corps présente une température de compensation (²), (³) vers 306°K. Nous présentons ici l'étude des phénomènes de résonance ferrimagnétique de ce ferrite dans un large domaine de température autour de ce point.



La faible intensité de l'absorption due à la résonance ferrimagnétique, au voisinage du point de compensation, et la difficulté des mesures à température variable, ont conduit à utiliser un appareillage UHF très sensible, mais simple : le pont UHF classique à té hybride est utilisé avec un klystron Varian V 290, alimenté sur piles et accumulateurs, une cavité résonante rectangulaire TE011 entièrement soudée et argentée contenant un échantillon polycristallin sphérique, un galvanomètre très sensible, fortement amorti, destiné à la mesure du

<sup>(\*)</sup> Séance du 1er août 1955.

<sup>(1)</sup> R. Pauthenet et P. Blum, Comptes rendus, 239, 1954, p. 33.

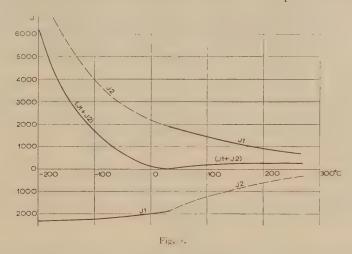
<sup>(2)</sup> L. NEEL, Ann. Phys., 3, 1948, p. 137.

<sup>(3)</sup> L. Néel, Comptes rendus, 239, 1954, p. 8.

courant détecté après compensation. Le dispositif employé pour les mesures aux basses températures sera décrit ultérieurement (4).

Les courbes d'absorption sont tracées point par point à fréquence fixe en fonction du champ magnétique continu appliqué à l'échantillon.

Nous avons représenté sur la figure 1, les valeurs du champ de résonance H (champ magnétique appliqué correspondant au maximum d'absorption de la substance) en fonction de la température de — 200 à + 270° C. Ce champ devient très faible au voisinage immédiat du point de compensation. Les dernières résonances observables se situent dans des champs de 600 cersteds ce



qui correspond à des valeurs de g effectif atteignant 11. Il n'a pas été possible d'effectuer les mesures plus près du point de compensation car l'absorption devient trop faible et en particulier inférieure aux légères instabilités électriques et thermiques inévitables dans des expériences à température variable.

Ces résultats s'expliquent de façon satisfaisante à partir de l'interprétation des propriétés magnétiques des ferrites de terres rares donnée par L. Néel (3), en conservant deux sous-réseaux, l'un relatif aux ions Fe, l'autre aux ions Gd. Il est ainsi possible de calculer à partir de la courbe d'aimantation de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1), les courbes donnant les aimantations J<sub>1</sub> du réseau de fer et J<sub>2</sub> du réseau de gadolinium pour un champ magnétique de l'ordre du champ de résonance H, en remarquant que l'aimantation résultante J est toujours dans le sens du champ magnétique appliqué, que nous choisirons positif (fig. 2). Il y a donc de ce fait, au voisinage du point de compensation une inversion des aimantations des sous-réseaux qui entraînera une discontinuité des valeurs du champ H de résonance.

<sup>(4)</sup> J. PAULEVÉ, Congrès de Physique des Basses Températures, Paris, sept. 1955. C. R., 1955, 2º Semestre, (T. 241, N° 6.)

A partir de ces données et des valeurs de  $\gamma_t$  et  $\gamma_2$  on calcule les champs de résonance (5)

$$\Pi = -rac{m\,\mathrm{J}}{2} - arepsilon rac{\omega\gamma}{\gamma^2 - \delta^2} \pm \left[rac{m^2\,\mathrm{J}^2}{4} + rac{\delta^2\,\omega^2}{(\gamma^2 - \delta^2)^2} + arepsilon rac{\omega\,m\,\delta(\,\mathrm{J}_4 - \,\mathrm{J}_2)}{\gamma^2 - \delta^2}
ight]^{rac{1}{2}},$$

où

$$\epsilon = \pm \, \tau, \quad \delta = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2}, \quad \gamma = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}$$

Les facteurs de Landé des ions Fe et Gd, pris isolément, sont tous deux égaux à 2, mais il est légitime d'admettre que le g effectif pour chaque sous-réseau, peut être légèrement différent par suite des interactions du réseau. On obtient une courbe théorique très voisine de la courbe expérimentale en prenant  $g_2 - g_4 = 0,2$  avec  $g_4$  et  $g_2 \# 2$  (fig. 1).

Les autres déterminations de H ne correspondent pas à des courbes expérimentales dans le domaine étudié. On remarque qu'il existe des températures où H peut être nul ou très faible et une région où il n'y a pas de résonance ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

MAGNÉTISME. — Analyse thermique dilatométrique du ferrite de samarium et transitions magnétiques des ferrites de terres rares. Note (\*) de MM. Georges Guiot-Guillain et Xavier Waché, transmise par M. Louis Néel.

L'étude dilatométrique du ferrite de samarium conduit à préciser la différence de nature entre certaines des transitions présentées par ce ferrite et par d'autres ferrites de terres rares.

Dans le cadre de notre étude sur les propriétés magnétiques des ferrites de terres rares (1), nous avons recherché les anomalies de dilatation que pouvait éventuellement présenter le ferrite de samarium, de formule Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

On sait que pour les ferrites de formule Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. MO (où M est un métal bivalent), ainsi d'ailleurs que pour l'oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\alpha$ , une anomalie de longueur a été observée, à la température du point de Curie (²). Il s'agit là

<sup>(5)</sup> B. Dreyfus, Comptes rendus, 241, 1955, p. 552.

<sup>(\*)</sup> Séance du 1er août 1955.

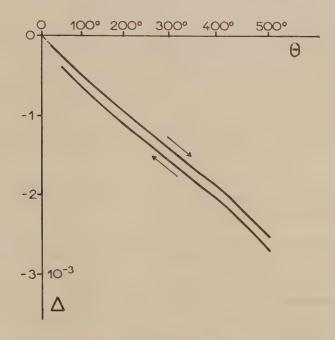
<sup>(1)</sup> H. Forestier et G. Guiot-Guillain, Comptes rendus, 230, 1950, p. 1844 et 235, 1952, p. 48; G. Guiot-Guillain, Comptes rendus, 237, 1953, p. 1554; G. Guiot-Guillain, R. Pauthenet et H. Forestier, Comptes rendus, 239, 1954, p. 155; voir aussi l'importante étude théorique de L. Néel, Comptes rendus, 239, 1954, p. 8.

<sup>(2)</sup> H. Forestier, Thèse, Ann. Chimie, 10° série, 9, 1928, p. 316; L. Weil, J. Phys. Rad., 12, 1951, p. 260.

d'un caractère commun aux substances ferromagnétiques, étudié expérimentalement par P. Chevenard (3) et théoriquement par L. Néel (4).

Or, notre analyse thermomagnétique du ferrite de samarium a mis en évidence, pour ce produit, deux transitions magnétiques, aux températures  $\Theta_1 = 295^{\circ} \text{ C}$  et  $\Theta_2 = 405^{\circ} \text{ C}$ , que nous avons assimilées à deux points de Curie ferromagnétiques. Il est d'un intérêt évident de savoir si, à ces températures, se manifestent des anomalies de dilatation.

La quantité de produit dont nous disposions ne nous permettait d'entreprendre une telle étude que sur des échantillons de très petites dimensions. Le diagramme dilatométrique représenté ci-après, concerne une longueur d'échantillon de 25 mm, obtenue en plaçant bout à bout plusieurs bàtonnets, de 2.5 mm de diamètre. Nous avons confectionné ces bâtonnets par agglomération de poudre, suivie de frittage à 1250° C, dans un courant d'oxygène.



Le diagramme que nous publions, et d'autres qui le confirment, ont été obtenus à l'aide d'un dilatomètre différentiel photographique Chevenard, utilisable spécialement avec de petits échantillons (5). L'étalon de comparaison était un barreau pyros; la vitesse d'échauffement et de refroidissement était

<sup>(3)</sup> Cf. P. Weiss, Rapports au Conseil Solvay, 1930.

<sup>(\*)</sup> Ann. Physique, 11e série, 8, 1937, p. 237.

<sup>(5)</sup> En service aux Aciéries d'Imphy.

de 150°,h. Pour rendre plus lisible le diagramme dilatométrique, la courbe de refroidissement a été décalée vers le bas par rapport à la courbe de chauffe.

Les deux courbes indiquent une variation parfaitement réversible du coefficient de dilatation.

Une seule anomalie apparaît nettement; elle se situe un peu au-dessus de  $400^{\circ}$ C, donc à la température  $\theta_2$  de l'une des transitions magnétiques.

Dans l'interprétation proposée par L. Néel pour les propriétés magnétiques des ferrites de terres rares, la température  $\theta_2$  marque la disparition de l'aimantation spontanée d'un sous-réseau ferrimagnétique, constitué par les ions Ferra. Nous noterons que le diagramme dilatométrique du ferrite de samarium reproduit, avec beaucoup de similitude, celui (6) de l'oxyde ferrique  $F_2O_3\alpha$ .

Aucune anomalie de dilatation ne semble, par contre, accompagner la transition magnétique observée à la température  $\theta_i$ .

A cette température, l'aimantation spontanée s'annule, comme dans le cas du ferrite de gadolinium ( $^{7}$ ), mais par un mécanisme qui n'est probablement pas le même que pour sa disparition à la température  $\theta_{2}$ . Il se produit peut-être un découplage des sous-réseaux d'ions fer et métal de terre rare.

Dans le cas des ferrites de dysprosium et d'erbium, la transition  $\theta_2$  paraît avoir disparu (\*): le sous-réseau des ions Fe— n'y jouerait plus alors de rôle indépendant.

Enfin, dans le cas des ferrites type ferrite de lanthane, seul serait à considérer ce dernier sous-réseau, pour expliquer l'unique transition magnétique observée.

MAGNÉTISME. — Champs de résonance d'un système de sous-réseaux magnétiques. (Résonance ferrimagnétique). Note (\*) de M. Bernard Dreyfus, transmise par M. Louis Néel.

On donne de nouvelles formules qui permettent, en l'absence d'anisotropie, de calculer aisément et rigoureusement les champs de résonance ferrimagnétique.

Les résultats expérimentaux récents (4), (2) sur la résonance des ferrites à point de compensation magnétique (3) rendent souhaitable une étude théorique plus approfondie de l'influence des sous-réseaux sur les conditions de la résonance (4).

<sup>(6)</sup> H. Forestier, Thèse, loc. cit.

<sup>(7)</sup> R. PAUTHENET et P. Blum, Comptes rendus, 239, 1954, p. 33.

<sup>(8)</sup> G. GUIOT-GUILLAIN, R. PAUTHENET et H. FORESTIER, loc. cit.

<sup>(\*)</sup> Séance du 1er août 1955.

<sup>(1)</sup> J. S. Van Wieringen, Colloque A. M. P. E. R. E., Paris, 1955.

<sup>(2)</sup> J. PAULEVE, Comptes rendus, 241, 1955, p. 548.

<sup>(3)</sup> L. NEEL, Ann. Phys., Paris, 3, 1948, p. 137.

<sup>(4)</sup> R. K. WANGSNESS, Phys. Rev., 91, 1953, p. 1085.

Nous partons des équations de Bloch pour deux sous-réseaux :

$$\begin{pmatrix} \frac{d \overrightarrow{\mathbf{J}}_1}{dt} = \gamma_1 \left[ \overrightarrow{\mathbf{J}}_1 \wedge \left( \overrightarrow{\mathbf{H}} + m \overrightarrow{\mathbf{J}}_2 \right) \right], \\ \frac{d \overrightarrow{\mathbf{J}}_2}{dt} = \gamma_2 \left[ \overrightarrow{\mathbf{J}}_2 \wedge \left( \overrightarrow{\mathbf{H}} + m \overrightarrow{\mathbf{J}}_1 \right) \right], \end{pmatrix}$$

qui expriment le mouvement des aimantations  $J_1$  et  $J_2$  des sous réseaux 1 et 2 en présence d'un champ extérieur H dirigé suivant Oz et des champs moléculaires  $mJ_2$  et  $mJ_1$ ; m est le coefficient de champ moléculaire (négatif dans le

cas du ferrimagnétisme); γ<sub>4</sub> et γ<sub>2</sub> sont les rapports gyromagnétiques.

Dans les équations (1), on néglige le champ démagnétisant :  $-(4\pi/3)(\hat{J}_1+\hat{J}_2)$  dans le cas d'un échantillon sphérique. Ceci est justifié car généralement  $|m|\gg (4\pi/3)$ .

On ne tient pas compte également des champs d'anisotropie. Il sont toujours faibles devant le champ moléculaire et souvent devant le champ extérieur. Les négliger nous permettra d'utiliser la symétrie de révolution du système autour de Oz pour simplifier sa résolution.

Contrairement à Wangsness, nous préférons donner les champs de résonance pour une fréquence donnée  $\omega_0$ , ce qui permet une comparaison plus directe avec l'expérience et fait apparaître quelques faits nouveaux. Ceci permet d'éviter la notion de rapport gyromagnétique équivalent  $\gamma_e = (\omega_0/H)$ , qui a l'inconvénient de dépendre de la fréquence puisque, ainsi que nous le verrons, H n'est pas proportionnel à  $\omega_0$ .

Deux des équations (1) donnent  $J_{4z} = J_1 \simeq$  constante;  $J_{2z} = J_2 \simeq$  constante; grâce à quoi les conditions de résonance sont données, en désignant par I la matrice unité, par

avec

$$S = egin{array}{c|cccc} \circ & \gamma_1(H+mJ_2) & \circ & -\gamma_1 mJ_1 \ -\gamma_1(H+mJ_2) & \circ & \gamma_1 mJ_1 & \circ \ & -\gamma_2 mJ_2 & \circ & \gamma_2(H+mJ_1) \ & \gamma_2 mJ_2 & \circ & -\gamma_2(H+mJ_1) & \circ \ \end{array},$$

effectuons le changement de base

(3) 
$$J_{k}^{-} = \frac{1}{\sqrt{2}} (J_{kx} - iJ_{ky}) \begin{cases} k = 1, 2, \\ J_{k}^{+} = \frac{-i}{\sqrt{2}} (J_{kx} - iJ_{ky}) \end{cases}$$

qui correspond à la décomposition en 2 vecteurs J+ et J- tournant respec-

tivement dans le sens direct ou inverse avec la vitesse ω,; (2) devient

(3) 
$$\begin{aligned} \operatorname{d\acute{e}t}(S' - \omega_0 1) &= 0, \\ S' &= \begin{vmatrix} A & O \\ O & -A \end{vmatrix} & A &= \begin{vmatrix} \gamma_1 (H + m J_2) & -\gamma_1 m J_1 \\ -\gamma_2 m J_2 & \gamma_2 (H + m J_1) \end{vmatrix}, \end{aligned}$$

où la numérotation des lignes et colonnes correspond, dans l'ordre à  $J_1^*$ ,  $J_2^*$ ,  $J_3^*$ . On voit que les solutions se groupent en deux paires

 $\alpha$ .  $J_{\bullet}^{+}=J_{\bullet}^{+}=o$ ;  $J_{\bullet}^{-}$  et  $J_{\bullet}^{-}$  vecteurs propres de A avec la valeur propre  $i\omega_{0}$ .

β.  $J_1^- = J_2^- = o$ ;  $J_1^+$  et  $J_2^+$  vecteurs propres de A avec la valeur propre  $-i\omega_0$ . La solution (3) donne par exemple deux champs de résonance solutions de

(5) 
$$P = \gamma_1 \gamma_2 H^2 + [\gamma_1 \gamma_2 m(J_1 + J_2) + (\gamma_1 + \gamma_2) \omega_0] H + \omega_0^2 + \omega_0 m(\gamma_2 J_1 + \gamma_1 J_2) = 0.$$

Les aimantations tournent alors dans le sens direct et peuvent donner lieu à une absorption dans un champ tournant H. F. direct;  $P^-$  s'obtient de même à partir de  $P^-$  en y changeant  $\omega_0$  en  $-\omega_0$ . Soit au total pour un champ H. F. rectiligne quatre solutions possibles.

Ce procédé de décomposition des champs de résonance est également valable dans le cas le plus général de n sous-réseaux :  $P^-$  et  $P^-$  sont alors deux équations de degré n.

Quelques conclusions générales peuvent être tirées de (5):

1° Le champ de résonance peut être nul  $(\gamma_e = \infty)$  pour  $\omega_o = \mp m(\gamma_2 J_1 + \gamma_4 J_2)$ . Ce résultat est à comparer avec le résultat approché de Wangsness  $\gamma_2 J_1 + \gamma_4 J_2 = 0$ . On peut expliquer ainsi la dépendance observée (¹) de la température où  $\gamma_e = \infty$  avec la fréquence de résonance.

2° A aucune température H ne peut devenir infini ( $\gamma_e = 0$ ) contrairement aux courbes proposées par Wangsness, et conformément aux résultats expérimentaux.

3° Il existe des régions de température pour lesquelles (5) n'a pas de solution réelle. Ce fait sur lequel nous reviendrons dans une publication ultérieure (ainsi que sur les différents modes de résonance et sur les largeurs de raie de résonance) indique que la résonance disparaît et n'est pas observable dans ces régions. Ce fait est en accord avec l'expérience.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — Étude locale du champ électromagnétique à la jonction de trois milieux diélectriques. Note (\*) de M. Georges Weill, présentée par M. Camille Gutton.

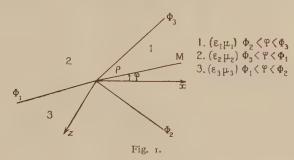
On envisage l'étude du champ électromagnétique existant au voisinage de la jonction de trois milieux diélectriques séparés par trois demi-plans issus d'une arête commune. On donne l'équation aux valeurs propres d'un paramètre caractérisant la singularité. Assumant l'hypothèse de l'intégrabilité de l'énergie dans un domaine contenant l'arête, on limite le spectre de ces valeurs.

On connaît le comportement d'une onde électromagnétique à la séparation

<sup>(\*)</sup> Séance du 1° août 1955.

plane de deux demi-espaces diélectriques. Récemment Meixner (¹) a étudié le cas de deux diélectriques constituant respectivement l'intérieur et l'extérieur d'un dièdre. Le cas de trois diélectriques séparés par des demi-plans issus d'une droite commune présente un certain intérêt pour l'étude théorique des antennes épaisses (²). On se bornera à l'étude du champ électromagnétique au voisinage de l'arête commune.

En coordonnées cylindriques  $(\rho, \varphi, z)$  les trois milieux diélectriques sont définis de la manière suivante (fig: 1)



 $\varepsilon_i \mu_i$  désignant respectivement les permittivité et perméabilité du milieu i(i=1,2,3). On porte dans les équations de Maxwell (suivant la méthode de Meixner) des développements de la forme

$$\begin{split} & E_{\varphi} = u_{0} \rho^{\ell-1} - u_{1} \rho^{\ell} + \dots, \\ & E_{\varphi} = b_{0} \rho^{\ell-1} + b_{1} \rho^{\ell} + \dots, \\ & E_{z} = c_{0} \rho^{\ell-1} + c_{1} \rho^{\ell} + \dots, \\ \end{split} \quad \begin{aligned} & H_{\varphi} = \beta_{0} \rho^{\ell-1} + \beta_{1} \rho^{\ell} + \dots, \\ & H_{z} = \gamma_{0} \rho^{\ell-1} + \gamma_{1} \rho^{\ell} + \dots, \end{aligned}$$

E et H désignent les composantes électrique et magnétique du champ. On suppose les milieux sans pertes ( $\varepsilon_i$  et  $\mu_i$  réel); dans le cas des pertes, il suffirait de prendre des nombres complexes). On écrit que les conditions aux limites de continuité sont satisfaites aux interfaces  $\varphi = \Phi_1$ ,  $\varphi = \Phi_2$ .  $\varphi = \Phi_3$  et l'on obtient l'équation aux valeurs propres de t, qui s'écrit dans le cas T. M. (champ magnétique réduit à sa composante  $H_z$ )

$$\begin{array}{ll} (\mathbf{1}) & & & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ &$$

Dans le cas T. E. (champ électrique réduit à sa composante  $E_z$ ) il suffirait de remplacer dans la formule  $\varepsilon_i$  par  $\mu_i$ .

<sup>(1)</sup> The behavior of Electromagnetic Fields at edges.

<sup>(2)</sup> J.-C. Simon et G. Weill, Comptes rendus, 235, 1952, p. 1379.

Dans le cas particulier où  $\Phi_4 = 0$ ,  $\Phi_2 = -\Phi_3 = (\pi/2)$ ,  $\epsilon_1 = 1$  (fig. 2) la relation (1) se simplifie en

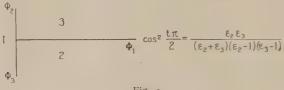


Fig. 2.

En faisant l'hypothèse de l'intégrabilité de l'énergie au voisinage de  $\varphi = 0$  on voit que :

si t est réel, on doit prendre t > -(1/2),

si t est imaginaire pur, on peut prendre |t| quelconque.

Si l'on calcule le flux du vecteur de Poynting au travers d'un cylindre entourant l'arête, on montre qu'il n'y a de flux d'énergie active que dans le cas où t est imaginaire ce qui se produit pour  $(\varepsilon_2 - 1)(\varepsilon_3 - 1) < 1$  si  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3 > 1$  (arête « brillante »). Dans le cas général des milieux avec pertes, on a à la fois un flux d'énergie active et réactive lorsque t est complexe. Les cas où il y a émission d'énergie active offrent de l'intérêt pour la constitution d'antennes diélectriques présentant des discontinuités de permittivité.

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — Effet Bloch-Siegert dans les résonances à plusieurs quanta. Note (\*) de MM. Jean Brossel, Jean Margerie et Jacques Winter, transmise par M. Jean Cabannes.

F. Bloch et A. Siegert (¹) ont montré que les résonances magnétiques entre deux niveaux m et m+1 (nombre quantique magnétique) sont déplacées si le champ de radiofréquence  $H_1$  utilisé est rectiligne. Le déplacement (à fréquence constante, vers les champs faibles) est proportionnel à (1¹16)  $(H_1 H_0)^2$ . J. Winter (²) a montré récemment que la présence de la composante tournante en sens inverse —  $\omega$  et d'une composante de  $H_1$  le long de  $H_0$  avaient en outre pour conséquence l'apparition de nouvelles résonances lorsque  $\omega_0 = p\omega$  (p quelconque) (³). De façon générale, si l'atome est soumis simultanément à l'action de deux champs de radiofréquence  $H_1(\omega)$  et  $H_1'(\omega')$ , la transition est possible lorsque

$$p\omega + q\omega' = \omega_0$$

(2) (à paraître).

<sup>(\*)</sup> Séance du 11 juillet 1955.

<sup>(1)</sup> Phys. Rev., 57, 1940, p. 522.

<sup>(3)</sup> J. Margerie et al., Comptes rendus, 241, 1955, p. 474.

si l'état de polarisation des photons  $\omega$  et  $\omega'$  est tel que le bilan de moment cinétique soit satisfait. L'expérience a été réalisée sur la vapeur de Na orientée optiquement. Les résonances observées sont les transitions basse fréquence dans l'état fondamental. Les champs de radiofréquence utilisés  $\Pi_1(\omega)$  (1,206 MHz) et  $H'_1(\omega')$  (0,942 MHz) étaient rectilignes, perpendiculaires l'un à l'autre et présentaient une composante suivant  $H_0$ ; dans ces conditions, dans (1) p et q peuvent prendre toutes les valeurs, positives et négatives. La figure 1 montre quelques-uns des spectres obtenus. Les conditions étaient

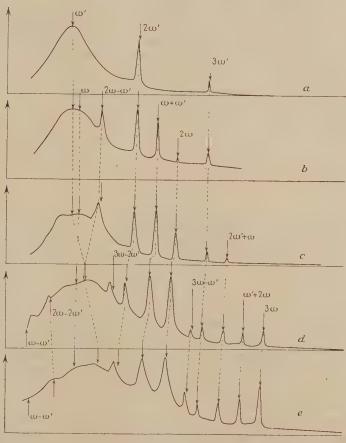


Fig. 1.

les suivantes. L'intensité  $H_1(\omega')$  a été fixée à une valeur donnée (spectre a), on donnait à  $H_1(\omega)$  des valeurs croissantes (courbes b, c, d, e). Le spectre a ( $\omega'$  seul) donne les résonances  $\omega'$ ,  $2\omega'$ ,  $3\omega'$ . Dès que l'intensité  $H_1$  est suffisante les raies  $\omega + \omega'$ ,  $2\omega - \omega'$  apparaissent et ainsi de suite. Les indica-

tions marquées sur les spectres permettent l'identification des raies. Elles ont pu être suivies de proche en proche par continuité.

Dans la zone de non saturation, l'intensité d'une raie est proportionnelle à  $(H_1^2)^p(H_1^{'2})^q$  si elle fait intervenir p quanta  $\omega$  et q quanta  $\omega'$ . La variation d'intensité d'une résonance (en fonction de l'intensité du champ  $H_1$  qui la produit), est d'autant plus rapide qu'elle fait intervenir un plus grand nombre de quanta. Ce fait, est très visible sur les résonances à trois quanta des spectres c, d, e. Quand  $H_1(\omega)$  diminue, (de d, en e), la décroissance de  $\omega' + 2\omega$  est bien plus rapide que celle de  $2\omega' + \omega$ , et celle de  $3\omega$  est encore bien plus rapide que celle de  $\omega' + 2\omega$ .

Mais, le fait le plus notable est l'amplitude énorme des déplacements Bloch-Siegert que l'on observe sur les raies à plusieurs quanta. Il ressort du calcul (au deuxième ordre) que la condition est donnée pour la raie d'ordre p+q, par l'expression

$$\omega_0 = E - \frac{2K^2}{E - \omega} - \frac{2K^2}{E + \omega} - \frac{2K^2}{E - \omega} - \frac{2K^2}{E - \omega'},$$

dans laquelle

$$\begin{split} \mathrm{K}^2 & = \frac{1}{16} \gamma^2 \big[ \, \mathrm{H}_{1x}^2 + \mathrm{H}_{1y}^2 \big] \, \big| \, \big\langle \, m \, | \, \mathrm{J}_x + i \mathrm{J}_y \, | \, m + 1 \, \big\rangle \, \big|^2 = \frac{1}{16} \, \big( \mathrm{H}_{1x}^2 + \mathrm{H}_{1y}^2 \big) \, \big( \mathrm{J} - m \big) \cdot \big( \mathrm{J} + m + 1 \big), \\ \mathrm{K}'^2 & = \text{\'e}\text{quation analogue} \qquad \text{et} \qquad \mathrm{E} = p \, \omega + q \, \omega'. \end{split}$$

Cette formule suppose que les champs  $H_1$  et  $H_1$  sont linéaires. Au deuxième ordre les déplacements Bloch-Siegert ne dépendent pas des composantes  $H_{12}$ ,  $H_{12}$  suivant  $H_0$ . La formule est une bonne approximation lorsque l'une quelconque des quantités  $K^2/(E-\omega)$ , ... est petite devant E. Dans le cas des résonances simples  $E=\omega$ , un calcul direct montre qu'il ne faut pas tenir compte dans (2) des termes dont le dénominateur est nul. Dans le cas du spin 1/2 (J=1/2 m=-1/2) on retrouve alors la formule de Bloch-Siegert. La formule (2) a été vérifiée dans de bonnes conditions. La fréquence  $\omega$  (ou  $\omega'$ ) étant seule présente, on a vérifié que les déplacements sont proportionnels à  $H_1^2$  (ou  $H_1^{(2)}$ ) pour les résonances à deux et à trois quanta. Le rapport des déplacements des résonances à deux et trois quanta est égal au rapport théorique à 10 % près.

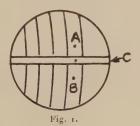
Ces mesures aux fréquences  $\omega$  et  $\omega'$  permettent de déterminer les valeurs de  $K^2/\omega$  et  $K'^2/\omega'$  et par suite de vérifier (2) en détail dans le cas où les fréquences  $\omega$  et  $\omega'$  sont présentes simultanément. Sur la figure 1, les flèches marquent la position calculée de chaque résonance. L'accord avec l'expérience est excellent, sauf pour les grandes intensités  $H_4$ ,  $H'_1$  (courbe e) (où les termes d'ordre supérieur ne sont pas plus négligeables), et pour les résonances pour lesquelles l'une des quantités  $E-\omega$ ,  $E+\omega$ , ... fait intervenir la différence  $\omega-\omega'$  qui est faible.

LAMES MINCES. — Changement de phase de l'onde lumineuse lors de la réflexion dans l'air sur une lame mince d'argent d'une radiation visible ou ultraviolette. Note (\*) de M. Roger Philip, transmise par M. Jean Cabannes.

Nous avons étudié expérimentalement, de façon systématique, la variation de phase que subit une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit dans l'air sur une lame mince d'argent. Cette étude a été faite pour 8 radiations, échelonnées de 3021 Å à 5780 Å, et pour des épaisseurs d'argent comprises entre o et 72 m $\mu$ , ou entre o et 22 m $\mu$ , suivant que l'étude a été faite dans l'ultraviolet ou dans le spectre visible.

Les lames d'argent utilisées ont été déposées par projection thermique sur une lame d'étalon Perot-Fabry en quartz. L'appareil à projection utilisé a été décrit par D. Malé (¹). Un disque tournant, genre disque de Talbot, permet d'obtenir, sur la lame d'étalon et dans des conditions de projection rigoureusement identiques, six zones métalliques d'épaisseur croissante. Le vide sous la cloche était de l'ordre de 10-5 mm de mercure et la vitesse de projection de l'ordre de 2 mµ à la minute.

Une bande diamétrale perpendiculaire aux diverses zones (fig. 1) n'est pas



métallisée; on compare la phase de la lumière réfléchie sur le métal (en A et en B) à la phase de la lumière réfléchie sur le quartz en C. On obtient ainsi la variation de phase apparente à la réflexion sur le métal dans l'air. Pour avoir la variation de phase relative, il est nécessaire de diminuer la phase mesurée en C de  $4\pi e/\lambda$ ; e étant l'épaisseur de la lame mince.

Nous avons tracé les courbes donnant la variation de phase relative quand on passe de la réflexion air-métal à la réflexion air-quartz, en fonction de l'épaisseur de la lame mince d'argent. Cette variation de phase est exprimée en fraction de longueur d'onde. L'épaisseur de la lame mince est ici l'épaisseur « massique » déduite par pesée, avant et après projection, d'une lamelle couvre objet de microscope placée à côté de l'étalon à métalliser.

<sup>(\*)</sup> Séance du 1er août 1955.

<sup>(1)</sup> Ann. Phys., 9, 1954, p. 10.

Ces mesures de phase ont été immédiatement suivies des mesures des facteurs de réflexion côté air (R) et côté quartz (R') et du facteur de transmission (T) effectuées par J. Trompette sur les même lames (²). En confrontant nos deux séries de mesures nous avons pu en déduire par la méthode de D. Malé (³) les constantes optiques et l'épaisseur « réelle » des diverses lames

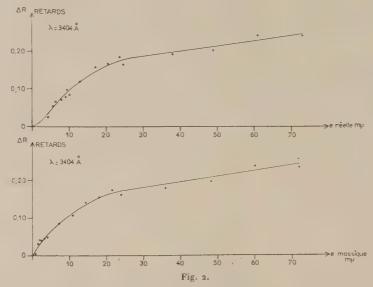
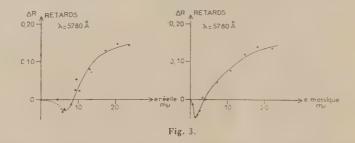


Fig. 1 et 2. — Changement de phase à la réflexion dans l'air sur l'argent en fonction de l'épaisseur massique et en fonction de l'épaisseur réelle pour  $\lambda=3\,404$  Å et  $\lambda=5\,780$  Å.



minces étudiées. Il nous a semblé bon alors de tracer à côté des précédentes les courbes donnant la variation de phase relative en fonction de l'épaisseur « réelle » ainsi déterminée; la correction 2e/λ définie plus haut étant ellemème calculée au moyen de l'épaisseur réelle. L'allure générale de ces deux

<sup>(2)</sup> J. Phys. (sous-presse).

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 230, 1950, p. 1349 et Ann. Phys., 9, 1954 p. 10.

types de courbes est sensiblement la même, l'épaisseur réelle étant seulement plus grande que l'épaisseur massique, à cause de la structure lacunaire des lames. Les deux courbes ci-dessous résument l'allure des phénomènes pour les longueurs d'onde 3 404 et 5 780 Å (fig. 2 et 3). La variation de phase relative commence généralement par être une avance pour devenir ensuite constamment un retard. Les courbes sont régulières et ne semblent pas présenter d'oscillation sauf peut-être au voisinage du « trou de l'argent » vers 3100-3200 Å où l'argent devient transparent.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — Le spectre nucléaire quadripolaire du 1.2.4.5 tétrachlorobenzène. Note de M. André Monfils, présentée par M. Jean Cabannes.

La présente Note a pour but d'étendre au 1.2.4.5 tétrachlorobenzène une étude antérieure relative aux dérivés chlorés du benzène (¹). Le spectre quadripolaire correspondant au ³5Cl a été enregistré au moyen d'un spectrographe radioélectrique à superréaction et découpage extérieur. Dans ces conditions, on a pu séparer les composantes des multiplets caractérisant la substance. Les fréquences mesurées à plusieurs températures sont rassemblées dans le tableau ci-dessous. Elles sont exprimées en MHz.

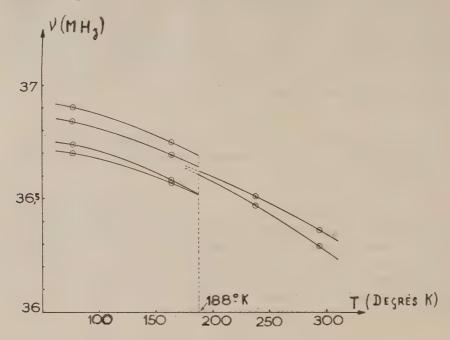
77° K.	164° K.	187° K.	238° K.	294° K.
36,702*	36,570			
36,738	36,583	36, 160	36,470	36,288*
36,843	36,695	36,621	36,508	36,358*
36,905*	36,750			

L'erreur moyenne atteint environ  $\pm$  5 Kc. Certaines des transitions (marquées d'un astérisque) ont été observées par P. J. Bray (²) et, dans ces cas, il y a une concordance satisfaisante entre les mesures. Le graphique de la figure exprime l'évolution des fréquences quadripolaires en fonction de la température. Une discontinuité apparaît à  $188 \pm 2^{\circ} K$ ; elle indique l'existence d'une transition de phase en ce point. Il est à remarquer que la région des quadruplets n'est observable que jusque  $188^{\circ} K$ , tandis que la région des doublets peut être enregistrée jusque  $174^{\circ} K$ . On peut en conclure qu'il s'agit d'une transition de phase monotrope. Le spectre des quadruplets comporte un doublet étroit dont l'intervalle devrait s'annuler pour la température de  $190 \pm 2^{\circ} K$ . Il n'est donc pas

<sup>(1)</sup> J. Duchesne et A. Monfils, *Journ. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 562; A. Monfils et J. Duchesne, *Journ. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1275.

<sup>(2)</sup> Journ. Chem. Phys., 23, 1955, p. 220.

exclu qu'il y ait coincidence entre la transition de phase et l'endroit de la jonction des composantes du doublet.



En interpolant les valeurs de  $e \, Q \, q$  à 173°K et en adoptant la moyenne, correspondant au multiplet, on obtient

$$(eQq)_{moy} = 73,28 \text{ MHz}.$$

En accord avec P. J. Bray (2), on peut affirmer que cette valeur se compare de façon satisfaisante aux prédictions théoriques (73,70 MHz) de Duchesne et Monfils (4).

CHIMIE ORGANIQUE. — Étude de l'action du pentachlorure de phosphore sur les méthyl-1 et éthyl-1-chloro-2 cyclohexanols cis et trans. Note (\*) de MM. Max Mousseron, Robert Jacquier et André Fontaine, transmise par M. Marcel Delépine.

L'action du pentachlorure de phosphore sur les alcoyl-1 chloro-2 cyclohexanols conduit essentiellement à des dérivés chlorocycléniques. Les chlorures allyliques ont pu être facilement caractérisés par les picrates ou les styphnates des alcoylisothiourées correspondantes. Leur déshalogénation par la diméthylamine a été précisée. Les influences divergentes des radicaux méthyle et éthyle ont été mises en évidence.

L'identification des halogénures d'alcoyle, dont l'halogène est suffisamment

<sup>(\*)</sup> Séance du 1er août 1955.

mobile, peut être réalisée par action de la thiourée conduisant à des S-alcoylisothiourée, caractérisées par leur picrate ou leur styphnate (4).

Le bromo- ou le chlorocyclohexane, de stabilité bien connue, sont retrouvés inaltérés. Le bromo-3 cyclohexène et la chloro-2 cyclohexanone donnent les isothiourées après une demi-heure de chauffage au reffux dans une solution alcoolique de thiourée : picrates F 170° (N % tr. 18,2) et F 234°N % tr. 17,55) respectivement.

Cette méthode est particulièrement précieuse pour l'identification d'halogénures allyliques. Dans les cas étudiés, la substitution s'effectue sans les réarrangements constatés par ailleurs, dans l'action d'autres bases, particulièrement de la diméthylamine.

Ces dérivés nous ont permis d'élucider l'action du PCl<sub>5</sub> sur les méthyl-1 et éthyl-1 chloro-2 cyclohexanols, qui, traités par un excès de 10 % de PCl<sub>5</sub>, dans l'éther à température ambiante, subissent une élimination de l'hydroxyle.

Dans ces conditions, les méthyl-1 chloro-2 cyclohexanols cis (Ia) et trans (Ib), conduisent au mélange  $\mathring{E}_{20}$  68-70° de chloro-2 méthyl-1 cyclohexène (II) et de chloro-2 méthènecyclohexane (III) dans les proportions 50/50 pour (Ia) et 35/65 pour (Ib). Par action de la diméthylamine, on isole, avec un réarrangement allylique, le N-diméthylaminométhyl-1 cyclohexène (²) (IV) et le chlorure (II)  $\mathring{E}_{20}$ 70° (Cl% tr. 27,2) dans les produits neutres. L'action de la thiourée laisse également (II) inaltéré, mais fournit le produit de substitution directe du chlore de (III), sans réarrangement: picrate F 168-9° (N% tr. 17,5), styphnate F 154-5° (N% tr. 16.7).

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & = CH_2 \\ -CI & = CH_2 - N(CH_3)_2 \\ \hline \end{array}$$

Ces dérivés sont identiques à ceux que nous avons préparés à partir du méthènecyclohexane bromé en 2 par le N-bromosuccinimide (N. B. S.) et diffèrent de ceux que donne le chlorométhyl-1 cyclohexène (3): picrate F 148°; trouvé %, N 17, 35.

Ces produits avaient déjà été identifiés (4) par la méthode à l'acétate d'argent, plus longue et moins sensible.

Nous avons pu constater, enfin, l'absence de chloro-6 méthyl-1 cyclohexène.

<sup>(1)</sup> Brown et Campbell, J. Chem. Soc., 1937, p. 1699; Lévy et Campbell, J. Chem. Soc., 1939, p. 1442; Jurecek et Vecera, Chem. Abst., 46, 1952, p. 2748; 47, 1953, p. 5847.

<sup>(2)</sup> Mousseron, Jacquier, Fontaine et Zagdoun, Bull. Soc. Chim., 1954, p. 1246.

<sup>(3)</sup> ARNOLD et LEE, J. Am. Chem. Soc., 75, 1953, p. 5396.

<sup>(1)</sup> Mousseron, Jacquier, Henry et Mine Mousseron-Canet, Bull. Soc. Chim., 1954, p. 628.

Le picrate de thiouronium correspondant F 152-7; trouve N 17.2 a été préparé soit à partir du méthyl-1 cyclohexène traite par le N. B. S. soit a partir du méthyl-1 dibromo-1.2 cyclohexane trans (2).

Les homologues éthylés ont un comportement différent des precédents. fonction en outre de leur stéréoisomérie.

L'éthyl-1 chloro-2 cyclohexanol cis (Va) conduit à un melange É, 75-78; trouvé . Cl 24.7, dont les constituants, en proportions sensiblement egales, ont été identifiés de la façon suivante : le chloro-2 éthylidène cyclohexane (VI) picrate de thiouronium F 150-11; trouvé . N 17.05 à été ozonisé en chloro-2 cyclohexanone : D. N. P. F 154 (1); le chloro-6 éthyl-1 cyclohexène a les dérivés : picrate F 109-70 : trouvé . N 10.05, styphnate F 130-7 : trouvé . N 10.5, obtenus par ailleurs pour le produit de l'action du N. B. S. sur l'éthyl-1 cyclohexène ou pour l'éthyl-1 dibromo-1.2 cyclohexane. Notons que, dans ce dernier cas, on peut isoler, à côté des dérivés largement prépondérants, correspondant à (VII), une faible quantité .8-10 (1) de dérivés correspondant à (VII), une faible quantité .8-10 (1) de dérivés correspondant à (VII); le chloro-2 éthyl-1 cyclohexène (VIII) trouvé (1). Cl 24.4, inattaqué par les bases et purifié par elles. L'ozonisation, en milieu acétique, donne le céto-3 octanoique F 54-5 : trouvé (1). C 50.5: trouvé (1). H S. S. comme l'éthyl-1 cyclohexène et comme un échantillon authentique de (VIII), obtenu par action de PCl<sub>2</sub> sur l'éthyl-2 cyclohexanone.

L'action de la diméthylamine, en solution benzénique, sur le melange des chlorures précédents est parallèle à celle de la thiourée : on isole, avec les mêmes rendements; un seul N-diméthylamino-2 éthylidène-cyclohexane (IX)

épicrate F 140 et le N-dimethylamino- $\delta$  éthyl-1 cyclohexène  $X_{\ell}[cf, \cdots]$ . Elle ne provoque donc pas le type de réarrangement constaté pour les homologues méthylés.

L'halohydrine trans (Vb), traitée dans les mêmes conditions, donne un mélange des chlorures (VII) et (VIII) seulement, trouvé ;. Cl 24,6 en proportions sensiblement égales, et identifiés comme il vient d'être indiqué. Mais on isole, en outre, de l'éthyl-1 cyclohexène-1 one-6 (XI) (D. N. P. F 223-4) avec un rendement de 12-15 . Notons, parallèlement, qu'une faible quantite Rdt 2-3 ;, de méthyl-1 cyclohexène-1 one-6 se forme à partir du méthyl-1 chloro-2 cyclohexanol trans.

<sup>(\*)</sup> RAMIREZ et KIRBY, J. Am. Chem. Soc., 74, 1952, p. 4331.

CRISTALLOGRAPHIE. — Déformations permanentes de solides polycristallins après action d'une pression hydrostatique élevée. Note (\*) de MM. Haï Vu et Pierre Johannin, présentée par M. Gustave Ribaud.

Des échantillons de zinc, cadmium et aluminium ont été microphotographies avant et après compression hydrostatique. Les deux premiers, de système hexagonal, sont déformés; l'aluminium, de système cubique, ne l'est pas.

Au cours d'études sur des jauges de pression à résistance électrique, nous avons été gènés par leurs faibles variations irréversibles et nous avons été ainsi amenés à étudier les déformations permanentes que peut subir un solide polycristallin sous l'effet d'une pression isotrope.

On sait que les effets des contraintes anisotropes (même dans un milieu sous pression élevée) ont été beaucoup étudiés mais il ne semble pas qu'on ait examiné jusqu'ici les déformations permanentes résultant d'une pression hydrostatique. Cependant, dans un solide polycristallin isotrope à l'échelle macroscopique, on peut s'attendre à observer de telles déformations si les grains non orientés sont anisotropes et par suite peuvent exercer les uns sur les autres des contraintes de différents types. Les déformations permanentes sont d'autant plus faciles à observer que, dans une direction donnée, les compressibilités seront plus différentes de part et d'autre d'un joint de grain et que la limite d'élasticité sera plus faible.

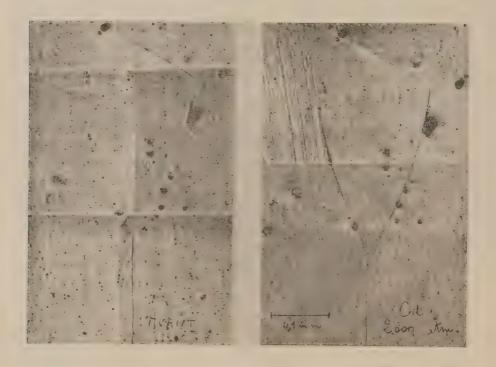
Ces considérations nous ont fait choisir le zinc (système hexagonal, compressibilités  $a_{\parallel}=12.98$  10<sup>-7</sup> et  $b_{\perp}=1.94$  10<sup>-7</sup>) et le cadmium (mème système,  $a_{\parallel}=18,3.10^{-7}$  et  $b_{\perp}=2,1.10^{-7}$ ). De petits échantillons de ces métaux, de forme à peu près cubique, sont recuits en atmosphère d'argon, puis polis électrolytiquement et photographiés à l'aide d'un microscope à réflexion Nachet muni d'un dispositif à contraste de phase système Françon-Nomarski. Les échantillons sont ensuite soumis dans de l'huile de ricin à des pressions pouvant atteindre 9000 atm., la montée et la descente en pression étant lentes, la pression maximum étant maintenue quelques minutes et la durée totale d'un cycle étant de 1 à 3 h. Nous nous sommes imposé de telles durées en raison de la viscosité de l'huile de ricin aux pressions les plus élevées (au-dessus de 6000 atm.); viscosité qui aurait pu causer des contraintes anisotropes.

A titre de vérification, nous avons pu constater que l'aluminium, métal de

<sup>(\*)</sup> Séance du 1er août 1955.

structure cubique, n'a montré aucune trace de déformations permanentes, même à la pression maximum de nos expériences.

Par contre le cadmium présente des déformations très nettes après compression à 2000 atm. seulement (figure), déformations déjà visibles sans contraste de phase. Ces déformations croissent avec la pression et deviennent visibles à l'œil nu après 10 cycles à 8000 atm. mais pour ces pressions, l'origine des phénomènes est plus complexe parce qu'il existe des transformations allotropiques du cadmium au-dessus de 2500 atm. Dans le cas du zinc (qui ne présente aucune transformation allotropique dans notre gamme de pression) les



déformations sont également facilement observables. On constate qu'il s'agit de déformations assez complexes, variables suivant le métal et la pression : glissements aux joints, fractures des grains et bandes de glissement à l'intérieur des grains.

L'étude plus poussée des phénomènes que nous signalons pourrait avoir un intérêt pratique car ils sont susceptibles d'intervenir entre autres dans la résistance mécanique des réservoirs soumis à la pression et dans la stabilité déjà évoquée au début de ce texte, des jauges secondaires de pression.

PHYSIQUE DU GLOBE. — Sur une application de la méthode de Chandrasekhar à l'étude du rayonnement diffusé dans des couches de brume.

Note (\*) de M<sup>11c</sup> Jacqueline Lenoble, transmise par M. Jean Cabannes.

On a essayé d'appliquer la méthode d'approximation de Chandrasekhar à la diffusion du rayonnement du Soleil et du ciel dans une couche diffusante plane et homogène à grosses particules (brouillard ou mer); deux exemples de calcul numérique sont donnés.

S. Chandrasekhar (¹) a développé récemment, pour étudier la propagation du rayonnement dans un milieu diffusant, une méthode qui est bien connue des astrophysiciens, mais qui ne semble pas avoir encore été étendue aux problèmes de visibilité dans le brouillard ou la mer, où elle doit pouvoir rendre de grands services.

Nous rappellerons brièvement les notations employées et le principe de la méthode : la couche diffusante est supposée plane et homogène, ayant un coefficient d'absorption totale K (absorption par diffusion  $\varpi_0 K$  et absorption propre  $(\mathbf{1}-\varpi_0)K)$ ; une direction est repérée par les angles  $\theta$  avec la verticale ascendante et  $\varphi$  avec le plan vertical passant par le Soleil; nous poserons  $\mu = \cos\theta$ ; une altitude est repérée par la densité optique  $\tau$  de la couche audessus d'elle; le rayonnement incident à  $\tau = 0$  comprend le rayonnement du Soleil (éclairement  $\pi F$  sur un plan perpendiculaire à sa direction  $(\mu'_0, 0)$ ) et le rayonnement diffusé du ciel. Le coefficient de diffusion dans la direction  $(\mu, \varphi)$  d'un rayonnement incident suivant la direction  $(\mu', \varphi')$  est  $Kp(\mu, \varphi; \mu', \varphi')^i 4\pi$ , que nous représenterons pour les milieux diffusants à grosses particules par un développement en polynomes de Legendre

$$p(\mu, \varphi; \mu', \varphi') = \sum_{\ell=0}^{N} \varpi_{\ell} P_{\ell}(\cos(\mu, \varphi; \mu', \varphi'))$$

Soit  $I(\tau, \mu, \phi)$  la luminance à l'altitude  $\tau$  du rayonnement diffusé se propageant dans la direction  $(\mu, \phi)$ ; nous utiliserons le développement :

$$I( au,\,\mu,\,arphi) = \sum_{m=0}^{N} I^m( au,\,\mu) \cos m arphi.$$

L'équation régissant la propagation du rayonnement, qui est :

$$\begin{split} (\mathbf{1}) & \quad \mu \frac{d \, \mathbf{I}(\tau,\,\mu,\,\varphi)}{d\tau} = \mathbf{I}(\tau,\,\mu,\,\varphi) - \frac{\mathbf{I}}{4\pi} \int_{-\mathbf{I}}^{+\mathbf{I}} \int_{\mathbf{0}}^{2\pi} p\left(\mu,\,\varphi\,;\,\mu',\!\varphi'\right) \mathbf{I}(\tau,\,\mu',\,\varphi') \, d\mu' \, d\varphi' \\ & \quad - \frac{\mathbf{I}}{4} p\left(\mu,\,\varphi\,;\,\mu'_{\mathbf{0}},\,\mathbf{0}\right) \, \mathbf{F} \, e^{\frac{\tau}{\mu'_{\mathbf{0}}}} \end{split}$$

se sépare en N équations intégro-différentielles en  $\tau$  et  $\mu$ .

<sup>(\*)</sup> Séance du 1er août 1955.

<sup>(1)</sup> Radiative Transfer. Oxford, At the Clarendon Press (1950).

La méthode des ordonnées discrètes de Chandrasekhar consiste, en utilisant la formule de quadrature de Gauss, à remplacer chacune de ces équations par un système de 2n équations différentielles linéaires en  $\tau$ , dont la résolution ne présente plus de difficultés mathématiques, et qui donne une valeur approchée de  $I^m(\tau, \mu)$  pour 2n directions  $\mu_i$ ; ce système s'écrit :

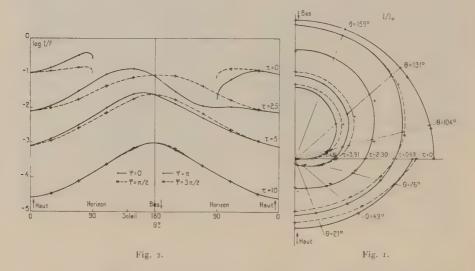
(2) 
$$\mu_{l} \frac{d \mathbf{I}^{n}(\tau, \mu_{l})}{d\tau} - \mathbf{I}^{m}(\tau, \mu_{l}) + \frac{1}{2} \sum_{l=m}^{N} \overline{\omega}_{l} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \mathbf{P}_{l}^{m}(\mu_{l}) \sum_{j=-n}^{n} a_{j} \mathbf{P}_{l}^{m}(\mu_{j}) \mathbf{I}^{m}(\tau, \mu_{j})$$

$$= -\frac{\mathbf{F}}{4} e^{\frac{\tau}{\mathbf{I}^{n}}} (2 - \delta_{0m}) \sum_{l=m}^{N} \overline{\omega}_{l} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \mathbf{P}_{l}^{m}(\mu_{l}) \mathbf{P}_{l}^{m}(\mu_{l}),$$

où

$$i = \pm 1, \quad \pm 2, \quad \dots, \quad \pm n$$

les  $\mu_i$  sont les zéros du polynome de Legendre d'ordre 2n et  $a_i$  les nombres de Christoffel correspondants;  $P_i^m(\mu_i)$  sont les fonctions de Legendre;  $\delta_{0m}$  est égal à 1 si m = 0 et à zéro dans les autres cas.



Nous avons essayé d'appliquer cette méthode en utilisant le développement d'ordre N=2 avec  $\varpi_1=1,73\,\varpi_0$ ,  $\varpi_2=\varpi_0$ , et nous en donnerons ici deux exemples.

Le premier cas étudié (dans l'approximation n=3) est celui d'une couche d'épaisseur optique  $\tau_1=4,61$ , où  $\sigma_0=1$ , au-dessus d'un sol noir et éclairée uniquement par un ciel de luminance uniforme  $I_0$ ; les valeurs de  $I/I_0$  en fonction de  $\theta$  sont portées en coordonnées polaires pour diverses altitudes optiques  $\tau$  sur la figure 1; les croix (et courbes en pointillé) représentent les valeurs de

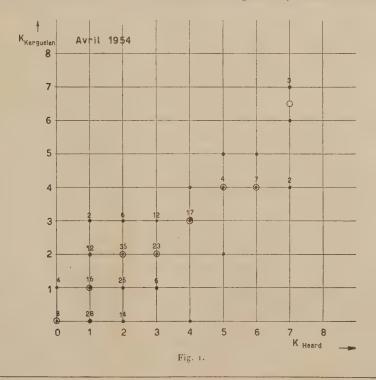
MM. Olivier et Kuntzmann (2) obtenues dans le même cas, par calcul numérique direct utilisant l'indicatrice de diffusion de Gumprecht.

Le deuxième cas (approximation n=2) est celui d'une couche infinie, où  $\sigma_0=0.66$ , éclairée uniquement par le Soleil à une distance zénithale de  $40^\circ$ ; les valeurs de log I/F en fonction de  $\theta$ , dans le plan vertical passant par le Soleil ( $\varphi=0$  et  $\varphi=\pi$ ) et dans le plan perpendiculaire ( $\varphi=\pi/2$  et  $\varphi=3\pi/2$ ) sont portées sur la figure 2, pour diverses valeurs de  $\tau$ .

Cette méthode semble donc permettre, par des calculs rapides, d'atteindre des résultats sur la répartition de luminance dans une couche diffusante, qui sont facilement confrontables aux résultats expérimentaux.

GÉOPHYSIQUE. — Sur la comparaison des enregistrements des valeurs de la composante horizontale magnétique du champ terrestre (indice K) à Kerguelen ct Heard Island. Note (\*) de M. Aimé Luciet, présentée par M. Jean Cabannes.

La Mission de l'Armée de l'Air aux îles Kerguelen (Station du Service de



<sup>(2)</sup> Communication personnelle.

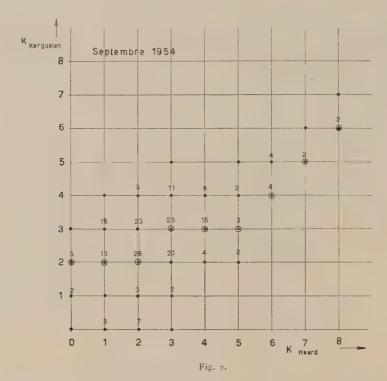
<sup>(\*)</sup> Séance du 1er août 1955.

Prévision ionosphérique militaire à Port-aux-Français) a enregistré de mars à décembre 1954 la variation de la composante horizontale magnétique du champ terrestre (indice K).

Une série de mesures a été effectuée séparément par l'Australian National Antartic Research Expedition's à la station de Heard Island durant la période marsseptembre 1954, et nous a été communiquée par M. Lodwick. Une comparaison des valeurs de K a pu être ainsi effectuée d'une façon détaillée.

On constate que les valeurs élevées de K (4  $\leq$  K  $\leq$  8) sont supérieures à Heard d'une façon générale, la droite de corrélation possédant une pente inférieure à l'unité (fig. 1 et 2).

Il est difficile de formuler une conclusion concernant les valeurs de K infé-



rieures à 3 : la précision des lectures est insuffisante d'une part et ces valeurs subissent d'autre part l'influence des variations locales.

Si nous ne tenons compte que des valeurs de  $K \geq 3$  (cette valeur étant mesurée pour un intervalle de trois heures), nous obtenons la répartition suivante : mars : 58, avril : 54, mai : 16, juin : 4, juillet : 17, août : 39, septembre : 80.

Ceci confirme le fait connu que l'agitation magnétique est particulièrement forte durant les équinoxes.

Le coefficient de corrélation relatif aux mesures effectuées par les deux stations est voisin de 0,7.

Les ionogrammes obtenus lors de ces fortes variations magnétiques sont caractéristiques d'une ionosphère extrêmement agitée; la couche  $F_2$  a un aspect diffus et turbulent; sur les enregistrements où peut être évaluée la fréquence critique, on constate qu'elle est sujette à des variations rapides présentant de fortes discontinuités; au niveau de la région E apparaissent des couches aurorales.

Une étude détaillée paraîtra dans un autre périodique.

BOTANIQUE. — Effet de la destruction totale de la zone périphérique de l'apex chez Impatiens Roylei Walp. Note de M. Jean-Edme Loiseau, présentée par M. Roger Heim.

La zone axiale du sommet végétatif peut former un nouvel apex et donner naissance à une tige feuillée qui possède, dans la plupart des cas, deux hélices foliaires au lieu de trois. Les méristèmes apicaux ne sont pas prédéterminés.

Nous avons montré (¹) comment des destructions partielles de la zone périphérique de l'apex (anneau initial) provoquent la suppression d'une hélice foliaire dans un nombre de cas proportionnel à l'importance de la lésion. Nous étudions ici l'effet de la destruction totale de l'anneau. Cette expérience doit permettre de répondre à deux questions :

1° La zone axiale de l'apex peut-elle produire des feuilles? Autrement dit, les différentes cellules de l'apex sont-elles prédéterminées, ou, au contraire, leur fonctionnement dépend-il de leur position dans un ensemble?

2° Est-il possible, grâce à une mutilation plus importante que les précédentes, de supprimer deux hélices foliaires et d'obtenir une tige à une seule hélice?

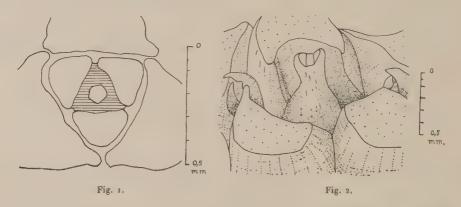
Technique. — Des piqures contiguës répétées, ne laissent subsister qu'un cylindre méristématique correspondant à la zone axiale (fig. 1, en hachures la partie détruite). Des essais préliminaires ont montré la nécessité de précautions spéciales : après l'opération, une goutte d'eau est déposée sur le sommet, puis les plantes séjournent en atmosphère très humide, sinon la petite portion de sommet conservée se dessèche et meurt. L'expérience intéresse 63 plantes cultivées en pots, et possédant 2 ou 3 verticilles de 3 feuilles. Les sommets sont examinés 11, puis 18 jours après l'opération; les plantes sont ensuite repiquées en pleine terre.

Résultats. - 1. 49 sommets se développent en tiges feuillées. 14 meurent immé-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 240, 1955, p. 1715.

diatement ou se différencient après un temps variable. Dans certains cas, le fragment conservé est peut-être trop petit pour régénérer un apex [cf. Ball(2)].

- 2. Il ne se forme, en aucun cas, de tige présentant une seule hélice foliaire.
- 3. La proportion de tiges chez lesquelles nous supprimons une hélice est très importante : 43 sur 49. L'évolution post-opératoire de leur sommet est assez uniforme : chez 39 d'entre elles, 2 feuilles apparaissent au même niveau, simultanément ou avec un léger décalage dans le temps; elles sont opposées ou presque opposées (fig. 2, aspect d'un sommet 18 jours après l'intervention) et constituent le point de départ de 2 hélices. Parfois, l'une d'elles possède une



base plus large que l'autre et peut être bivalente. Chez 4 plantes seulement, il se forme d'abord une feuille isolée.

4. Une régularisation immédiate ou sub-immédiate a lieu dans 5 cas, et un sommet s'est dissocié.

Comparaison avec notre expérience de destructions partielles (¹). — 1° Nous supprimons une hélice dans un nombre de cas proportionnellement plus élevé. Cette différence ne peut être imputée aux conditions de culture, car elles sont meilleures ici (culture en pots au lieu de culture sur l'eau); c'est donc la réduction de volume du sommet qui intervient. Il sera cependant nécessaire, pour une comparaison plus précise, de reprendre, sur un même lot de plantes, la destruction des 2/3 et la destruction totale de l'anneau.

2° La régularisation à 3 hélices se produit moins souvent : parmi les plantes à 2 hélices repiquées en pleine terre, une régularisation ultérieure intervient dans 40 cas sur 54 après des destructions partielles diverses, et dans 21 cas sur 43 ici.

Interprétation. — Pour expliquer ces différences, nous proposons deux hypothèses, dont la deuxième pourrait n'être d'ailleurs qu'une conséquence de la première :

<sup>(2)</sup> Growth, 16, 1952, p. 151-174.

- 1. Le manque de régularisation serait dù à des connexions anatomiques insuffisantes. Quand tout l'anneau est supprimé, le procambium est détruit, et il n'existe plus de communication avec le système conducteur sous-jacent. Des raccords se forment par la suite, comme l'ont montré Wardlaw (³) et Ball (⁴) dans des expériences un peu différentes; mais cette vascularisation néo-formée n'est peut-ètre pas suffisante pour assurer une nutrition normale de l'apex.
- 2. Plus le traumatisme est important, moins le sommet parviendrait à retrouver son volume normal, et deux centres générateurs suffiraient alors à occuper tout l'espace disponible.

Conclusions. — 1. Ces nouveaux résultats confirment et complètent les précédents (1).

- 2. Les cellules des méristèmes apicaux ne sont pas prédéterminées. Diverses expériences de sectionnement ou d'isolement de fragments d'apex nous ont conduit à la mème constatation : un primordium peut se former n'importe où, il suffit que la région intéressée prenne une position périphérique par rapport à l'ensemble. Des travaux récents, comme ceux de Ball (²) montrent également la totipotence des cellules méristématiques apicales. Une étude cytologique sera nécessaire pour préciser comment un nouvel anneau initial se forme à partir de la zone axiale.
- 3. L'impossibilité d'isoler, sur une tige, une seule hélice foliaire, implique l'intervention d'un facteur intrinsèque au sommet, dont l'équilibre semble exiger, chez *I. Roylei*, la présence de deux centres générateurs au moins.

PHYSIOLOGIE. — Sur l'importance du rapport monoiodotyrosine diodotyrosine dans la biosynthèse des hormones thyroïdiennes. Note (\*) de MM. François Lachiver et Jacques Leloup, présentée par M. Paul Portier.

Dans la thyroïde du Rat, il semble que les proportions respectives de monoiodotyrosine et diiodotyrosine varient avec l'intensité du fonctionnement thyroïdien et déterminent les quantités de 3; 5 : 3' triiodothyronine et de thyroxine synthétisées. Ce fait est en accord avec l'hypothèse de la synthèse de triiodothyronine par couplage de mono et diiodotyrosine.

Actuellement le schéma le plus communément admis pour expliquer la biosynthèse des hormones thyroïdiennes, est celui du couplage de MIT et DIT (¹) molécule à molécule pour donner, soit TRIth (MIT+DIT), soit

<sup>(3)</sup> Nature, 156, 1945, p. 39-41; Phil. Trans. Roy. Soc. London. 234, B-620, 1950. p. 583-604.

<sup>(\*)</sup> Amer. J. Bot., 39, 1952, p. 167-191.

<sup>(\*)</sup> Séance du 1er août 1955.

<sup>(1)</sup> Les abréviations suivantes sont utilisées dans le texte: MIT: monoiodotyrosine, DIT: diiodotyrosine, TRIth: 3:5:3' triiodothyronine, Tx: thyroxine.

Tx (DIT + DIT) (²). S'il en est bien ainsi des modifications expérimentales du rapport des concentrations des précurseurs supposés, probablement en relations avec des fluctuations de l'intensité du fonctionnement thyroïdien, seront susceptibles de favoriser la synthèse de l'une ou l'autre hormone thyroïdienne. Nous avons cherché à vérifier une telle hypothèse.

Plusieurs séries expérimentales, comprenant au total 34 rats  $\circlearrowleft$  ou  $\circlearrowleft$  adultes de poids compris entre 126 et 300 g. et placés à une température voisine de + 22° C, ont été réalisées à diverses époques de l'année (février, juillet, octobre, décembre). Les rats maintenus à un régime pauvre ou riche en iode pendant 3 mois afin d'assurer un état d'équilibre thyroïdien, sont sacrifiés 2, 6, 24 ou 72 heures après une injection de 30  $\mu$ c de <sup>131</sup>I sans entraîneur. Le protocole expérimental permettant de réaliser la carence ou la surcharge iodée ainsi que les techniques d'hydrolyse de la thyroïde et de chromatographie sont analogues à celles décrites précédemment (³). Les rapports X = MIT/DIT et Y = TRIth/Tx sont calculés à partir des données fournies par l'analyse radiochromatographique quantitative.

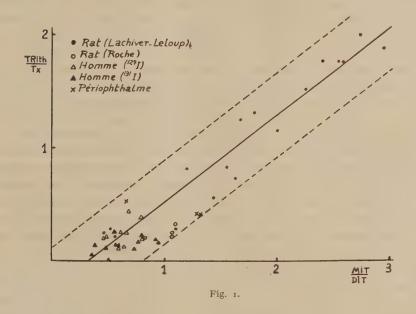
Les valeurs de X et Y semblent ètre en rapport avec l'intensité du fonctionnement thyroïdien, ceci quel que soit le temps considéré après injection de  $^{134}\mathrm{I}$ . En effet, chez les rats carencés en iode pour lesquels nous avons montré récemment (³) que la vitesse de renouvellement de l'iode intrathyroïdien est élevée et l'hormonogenèse intense, X est toujours supérieur à 1 et peut atteindre 2,9, tandis que Y est compris entre 0,73 et 2. Par contre, chez les rats en surcharge iodée dont le fonctionnement thyroïdien est ralenti, X est toujours inférieur à 1 et Y compris entre 0,2 et 0,28. Le calcul à partir des valeurs expérimentales individuelles montre l'existence d'une corrélation entre X et Y pour laquelle r=+0,962 (P<0,01). L'équation de la régression de Y sur X calculée à partir du coefficient de corrélation est : Y=-0,26+0,78 X  $\pm$ 0,185. Dans le graphique de la figure 1 sont indiqués les points expérimentaux et tracées la droite de régression (en trait plein) et les droites correspondant à Y  $\pm$ 2  $\sigma$  (en traits interrompus).

La relation entre X et Y montre que le rapport MIT DIT semble conditionner les taux respectifs des hormones thyroïdiennes : à un pourcentage élevé de MIT correspond un pourcentage relativement élevé de TRIth. Ce fait associé à la constance relative de MIT aux temps étudiés après l'injection de <sup>434</sup>I et à l'apparition simultanée de Tx et TRIth indique que MIT ne peut être considérée uniquement comme le précurseur de DIT mais participe à la synthèse de TRIth en accord avec l'hypothèse de Roche (²). En outre les variations corrélatives de X et Y indiquent que les proportions respectives des différents acides aminés iodés dans la thyroglobuline ne sont pas constantes mais peuvent être profondément modifiées suivant l'état physiologique de la glande.

<sup>(2)</sup> J. ROCHE, S. LISSITZEY, R. MICHEL, Bioch. Biophys. Acta, 11, 1953, p. 220.

<sup>(3)</sup> J. LELOUP et F. LACHIVER, Comptes rendus, 1955, p. 509.

Cette relation établie sur des rats à des régimes déterminés peut-elle être étendue à des rats d'un autre élevage et à d'autres Vertébrés ? Il semble que l'on puisse répondre par l'affirmative. En effet, nous avons porté sur le graphique de la figure 1, les points expérimentaux calculés à partir des données de divers auteurs sur le Rat (²), l'Homme (⁴) et un Téléostéen, le Périophthalme (⁵) après injection de ¹³⁴I et chez l'Homme (⁶) pour l'iode normal (⁴²¬I). Tous ces points sont compris entre les deux droites  $Y \pm 2\sigma$ . Une



restriction importante est cependant nécessaire. La fonction calculée entre X et Y ne semble plus applicable, d'une part, aux homéothermes dont le fonctionnement thyroïdien a été perturbé récemment sous l'influence de divers facteurs (hormone thyréotrope, hypophysectomie, modifications de la t° corporelle, etc...), ces animaux n'étant probablement plus en état d'équilibre thyroïdien, et d'autre part, lorsque le fonctionnement thyroïdien est particulièrement lent (certains pœcilothermes) l'équilibre entre <sup>131</sup>I et <sup>127</sup>I pour MIT et DIT étant atteint très tardivement.

<sup>(4)</sup> J. W. BRAASCH, E. V. FLOCK, A. ALBERT, Endocrinology, 55, 1954, p. 768.

<sup>(5)</sup> J. LELOUP (recherches en cours, en coll. avec M. Fontaine).

<sup>(4)</sup> J. W. Braasch, A. Albert, F. R. Keating, B. M. Black, J. clin. endocrinol. métab., 15, 1955, p. 732.

ZOOLOGIE. — Note préliminaire sur l'ail de Latimeria chalumnæ (Crossoptérygien cælacanthidé). Note de M. Jacques Millot et M<sup>ne</sup> Nixa Carasso, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'œil de *Latimeria* se présente comme une sphère aplatie latéralement, à parois résistantes et fermes, de taille relativement grande. Ses principales dimensions chez un mâle de 128 cm de longueur (C3) sont les suivantes : diamètres extérieurs :  $60 \times 57 \,\mathrm{mm}$ ; diamètres intérieurs :  $52 \times 49 \,\mathrm{mm}$ ; diamètre interne antéro-postérieur :  $32 \,\mathrm{mm}$ ; diamètre de l'ouverture orbitaire :  $49 \times 45 \,\mathrm{mm}$ .

La cornée légèrement ovalaire (43 × 40 mm) a une courbure très faible. La pupille est large. Le cristallin, subsphérique et très dense (24 × 23 mm), situé très en avant, touche presque la cornée, comme chez la plupart des Sélaciens et des Chondrostéens, la chambre antérieure étant fort peu profonde. Le corps vitré est extrèmement liquide, sauf une couche périphérique condensée formant parfois sur les pièces fixées un coagulum anhiste à la surface de la rétine. La partie fibreuse de la sclérotique est doublée d'une lame cartilagineuse continue, d'épaisseur variable, mince à l'avant (0,5 mm), augmentant vers l'arrière jusqu'à la sortie du nerf optique qu'elle enserre étroitement (1,8 mm). Elle contient, en outre, comme chez la plupart des Crossoptérygiens fossiles, un anneau péricornéen de plaques sclérales calcifiées à contours irréguliers : on en compte 18 à 20, leur nombre exact variant suivant les individus par suite de la fusion de certaines d'entre elles les unes avec les autres.

La choroïde, fortement pigmentée et vascularisée, est doublée d'un magnifique tapis irisé dont le spectre de réflexion a été trouvé par Lenoble et Legrand (1954) presque identique à celui du Chat. Comme celle de la sclérotique, son épaisseur est variable (0,15 à 0,9 mm) et plus forte en arrière qu'en avant. On lui distingue, de dedans en dehors, une membrane basale, ou vitrée, sur laquelle repose une couche chorio-capillaire très mince, inégalement différenciée suivant les régions — une deuxième membrane vitrée — plusieurs couches superposées de cristaux formant le tapis — une large zone conjonctivo-vasculaire densément peuplée de mélanophores dans toute son étendue. Les cristaux du tapis sont-ils seuls responsables de l'aspect phosphorescent de l'œil visible de loin la nuit sur l'animal vivant ? Des recherches spéciales seraient à entreprendre à ce sujet.

La rétine est avasculaire. On y remarque la papille allongée, mesurant environ 1 mm de large sur 3 de long, mais aucune fovea. L'épithélium est entièrement apigmenté : il reste adhérent à la choroïde lorsqu'on sépare celle-ci de la rétine. Les cellules visuelles sont quasi-exclusivement représentées par des bâtonnets nombreux, serrés, à segments externes longs, de 70 à 80 µ.

de hauteur. Les cônes sont rarissimes, la plupart des préparations n'en montrant aucun : ils contiennent une boule claire, très nette. Les couches cellulaires nerveuses sont remarquablement pauvres en éléments, particulièrement pour ce qui est des cellules multipolaires, si espacées qu'il faut quelque attention pour reconnaître leur existence, et que, la couche qu'elles forment habituellement faisant défaut, la rétine semble incomplète. Cette disposition, déjà plus ou moins indiquée chez les Cyclostomes et les Sélaciens, est beaucoup plus accentuée chez les Cœlacanthes où le rapport numérique entre les cellules visuelles et les cellules ganglionnaires, et la convergence qui en résulte, sont parmi les plus élevés qui aient jamais été observés. Les cellules de Muller, par contre, paraissent particulièrement nombreuses.

Une telle structure indique à l'évidence qu'il s'agit d'un œil à acuité très faible, à vision des couleurs quasi-nulle, mais à sensibilité lumineuse développée au maximum, ce que confirme d'ailleurs l'extrème photophobie de l'animal constatée par l'un de nous (Millot, 1955), et ce qui s'accorde avec son habitat (eau profonde).

Un tel organe diffère notablement de celui des Dipneustes, des Polyptères et des Téléostéens. C'est de l'œil des Sélaciens qu'il se rapprocherait le plus par le peu de profondeur de la chambre antérieure, la faible courbure de la cornée, l'apigmentation de l'épithélium rétinien, l'éclat du tapis choroïdien, l'absence presque totale de cônes, le grand nombre des bâtonnets minces et longs, la rareté des cellules ganglionnaires. Il s'en écarte par sa plus grande simplicité, ses dimensions relativement plus fortes, l'absence de campanule même rudimentaire, la zone ciliaire dépourvue de plis radiaires. Mais, sans doute, la plupart des caractères qu'il présente sont-ils plus dépendants de la vie en profondeur sous d'infimes éclairements, que la marque de structures propres à un phylum zoologique. Et la remarquable unité de l'organe visuel dans la série des Vertébrés se trouve une fois de plus confirmée.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Évolution des acides aminés libres des graines de Haricot (Phaseolus vulgaris) au cours de la germination. Note de MM. Paul Boulanger, Jean Claveau et Gérard Biserte, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le chromatogramme bidimensionnel des acides aminés libres de la graine de Haricot est caractérisé par la prédominance considérable de l'acide pipécolique et de l'arginine; la germination modifie profondément cet aspect : augmentation de la concentration de nombreux amino-acides et apparition d'un taux très élevé d'asparagine.

Lorsqu'on chromatographie sur papier en deux dimensions les acides aminés libres de la graine de Haricot (*Phaseolus vulgaris*), on est frappé par l'importance des taches de l'acide pipécolique et de la zone des !acides diaminés,

contrastant avec la faible concentration des autres amino-acides. Il nous a semblé intéressant de suivre les modifications du chromatogramme au cours de la germination, en l'absence de tout apport azoté et avant l'établissement de l'assimilation chlorophyllienne, et de préciser les variations relatives des principaux constituants dans les différents organes.

Les graines, préalablement lavées avec une solution diluée d'hypochlorite, sont mises à germer à la température du laboratoire dans un cristallisoir contenant de l'eau distillée stérilisée. Au bout de 11 jours, les graines germées sont séchées avec du papier-filtre; on sépare les enveloppes, les cotylédons, la racine avec les radicelles, et le reste de la plantule. Un échantillon moyen de chaque tissu est prélevé pour la détermination du résidu sec. Le reste est pesé et broyé en présence de 10 à 15 fois son poids d'éthanol chlorhydrique à 1 %. Les extraits alcooliques sont évaporés à 37° C sous pression réduite, le résidu est repris par l'eau distillée et déminéralisé par passage sur une colonne de Permutite 50; les acides aminés, retenus sur la colonne, sont déplacés par l'ammoniaque; la solution ammoniacale est évaporée à 37° C sous pression réduite et le résidu dissous dans un volume donné d'eau distillée (acidifiée par une trace d'acide chlorhydrique quand la dissolution est difficile). La solution obtenue, qui contient tous les acides aminés libres des tissus, est chromatographiée en deux dimensions sur papier Whatman no 1 dans les solvants butanol/acide acétique/eau (5:1:4) et phénol (NH3). La tache de la zone des diaminés a été identifiée par récupération et chromatographie en une dimension dans le butanol acétique (durée 4 jours) et dans le phénoleau (CNK), en présence de témoins : elle est constituée exclusivement d'arginine (réaction de Sakaguchi positive). La tache voisine de la zone sérine-glycocolle (réaction à la ninhydrine brun-violacé), que l'on décèle dans les chromatogrammes de la plantule, a été récupérée et hydrolysée : elle est transformée quantitativement en acide aspartique : il s'agit donc d'asparagine.

Les résultats résumés dans le tableau montrent tout d'abord que l'acide pipécolique et l'arginine constituent la « réserve » la plus importante d'acides

	μg pour 10 mg de poids sec.				
Résidu					
Tissu.	sec (%).	Acide pipécolique.	Argi- nine.	Aspara- gine.	Autres acides aminés.
Avant germination :					
Enveloppes	31,2	3			ww.
Cotylédons	47,3	40	40	mark .	Un peu d'acide glutamique et d'alanine
Germe	35, 7	95	190	-	Un peu d'alanine, plusieurs taches inconnues
Au 11º jour de germination :					
Enveloppes	19,8	-		-	Traces de phénylalanine et leucine
Cotylédons	22,3	8	40		Leucine: 8, Valine: 8, Alanine: 4
Racines	6,3	5ө	35	130	Valine : 50, Leucine : 50, Alanine : 25, Thréonine :
					25, Glutamique : 25
Tigelle, feuilles	7,0	60	50	200	Valine: 60, Leucine: 60, Alanine: 60, Thréonine: 50, Dicarboxyliques: 60

aminés libres (plus des 2/3 du total) dans la graine du Haricot. Pendant la germination, les cotylédons s'appauvrissent en acide pipécolique, tandis que la teneur en arginine reste très nettement prédominante. Dans les tissus néoformés, au contraire, si les taux d'acide pipécolique et d'arginine sont encore élevés, d'autres amino-acides (leucine, valine, alanine, thréonine, dicarboxyliques) sont présents à des concentrations analogues; d'autre part, le réveil de l'activité métabolique est marqué par l'apparition d'un taux considérable d'asparagine (1,5 à 2 % du poids sec), de sorte que l'aspect général des chromatogrammes change totalement. Il est curieux de noter que la lysine, précurseur de l'acide pipécolique chez le Haricot, est pratiquement absente à l'état libre, avant comme pendant la germination.

Ces constatations plaident en faveur d'un rôle métabolique important dévolu à l'acide pipécolique et à l'arginine; elle font entrevoir la complexité des transferts d'azote lors du remaniement nécessité par l'édification de tissus nouveaux aux dépens des réserves de la graine.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Étude d'un polyoside capsulaire produit par Pseudomonas fluorescens, souche 11 (4). Note (\*) de M. Robert G. Eagon et M. Raymond Dedonder, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Ps. fluorescens, souche 11, produit un polyoside capsulaire, composé de glucose, glucosamine et fucose. L'hydrolyse entraîne une destruction des oses libérés qui complique l'analyse. Les produits de l'hydrolyse partielle contiennent les oses dans la proportion: glucose 71, glucosamine 24, fucose 5, et deux holosides: un diholoside (1 glucose, 1 fucose), un tétraholoside (2 fucoses), 1 glucose, 1 glucosamine).

Dans une Note précédente, nous avons montré que *Ps. fluorescens* souche 11, formait un polyoside capsulaire contenant glucose, glucosamine et fucose (<sup>2</sup>). Nous examinons ici plus en détail la nature de ce polyoside.

Les conditions de cultures des bactéries et la préparation du polyoside sont les mêmes que dans la Note précitée. Le polyoside obtenu contient malgré une dialyse de 64 h un pourcentage élevé de cendres (29 %). Il est hydrolysé à 100° dans SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 2N. On prélève des échantillons à divers intervalles de temps et dose les sucres réducteurs par la méthode de Somogyi-Nelson. Le pouvoir réducteur exprimé en glucose est maximum après 12 h d'hydrolyse et atteint 64 % du poids du polyoside mis en œuvre (déduction faite des cendres), après quoi on observe une destruction linéaire des sucres libérés. Mais cette destruction commence avant la fin de l'hydrolyse et c'est la cause du faible pourcentage obtenu.

<sup>(\*)</sup> Séance du 25 juillet 1955.

<sup>(1)</sup> Collection du Service des Fermentations de l'Institut Pasteur.

<sup>(2)</sup> R. G. Eagon et R. Dedonder, Comptes rendus, 241, 1955, p. 527.

Les mêmes échantillons sont examinés, après neutralisation avec une résine échangeur d'anions, type amine phénol, par chromatographie sur papier en utilisant le papier Whatman nº 3 et le mélange butanol-acide acétique-eau (4:1:1). On observe pour les premiers prélèvements outre les taches des sucres simples (le glucose et la glucosamine apparaissant d'abord, le fucose ensuite), deux taches correspondant à des holosides que nous désignerons, le plus mobile par (I), le moins mobile par (II). Ces deux holosides sont réducteurs et réagissent sur le papier avec le réactif au chlorure de triphényltétrazolium. Entre 6 et 12 h la tache demeurant sur la ligne de départ et correspondant au polyoside non hydrolysé disparaît, cependant que la tache de glucosamine décroît déjà nettement par suite de la destruction de ce sucre. Les deux holosides disparaissent presque complètement entre 12 et 24 h. Nous avons choisi d'analyser les produits de l'hydrolyse de 6 h parce que, après ce temps d'hydrolyse le polyoside est presque complètement démoli, tandis que la destruction des sucres libérés est peu avancée.

On sépare ces produits de l'hydrolyse de 6 h par chromatographie sur une colonne de charbon-célite (3), en éluant successivement par l'eau et des alcools à 5, 9, 13 et 33°. Les produits s'éluent dans l'ordre suivant : glucosamine, glucose, fucose, holoside II, holoside I. Le dosage des sucres simples ainsi obtenus montre qu'ils sont alors libérés dans la proportion : glucose 71, glucosamine 24, fucose 5.

L'identité du sucre aminé avec la glucosamine est confirmé par sa décomposition en arabinose sous l'action de la ninhydrine (4).

Le fucose est dosé par ailleurs par la méthode de Dische-Shettles, sur le polyoside total (5). On obtient ainsi un taux en fucose de 7,5 %.

Les deux holosides sont cristallisés dans le méthanol, puis soumis à une nouvelle hydrolyse, 6 h, dans  $SO_4H_22N$ , à 100°. Par combinaison de la chromatographie sur papier, du dosage des réducteurs totaux, et des dosages spécifiques [méthode de Dische-Shettles pour le fucose et méthode de Elson-Morgan, modifié par Winzler (°), pour les hexosamines], on détermine leur composition : l'holoside I est un diholoside réducteur contenant 1 glucose et 1 fucose; l'holoside II est un tétraholoside contenant 2 fucoses, 1 glucose, 1 glucosamine.

Malgré sa composition, ce polyoside ne présente pas de relations immunologiques avec les polyosides des groupes sanguins (7).

<sup>(3)</sup> R. L. Whistler et D. F. Durso, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1950, p. 677.

<sup>(1)</sup> S. Gardell, F. Heijkenskjold et A. Rochnorland, Acta Chem. Scand., 4, 1950, p. 238.

<sup>(5)</sup> Z. DISCHE et L. SHETTLES, J. Biol. Chem., 175, 1948, p. 595.

<sup>(6)</sup> R. J. WINZLER, dans Methods of Biochemical Analysis (D. GLICK), 2, 1955, p. 292.

<sup>(7)</sup> W. M. WATKINS et A. BUSSARD, Communication personnelle.

PHARMACOLOGIE. — Synthèse et propriétés pharmacologiques de quelques ω-phényl-ω-carbéthoxy-alcoyl-1-méthyl-4-pipérazines. Note (\*) de M<sup>116</sup> Germaine Benoit, MM. Joseph Jacob, Bal Krishna Avasthi et M<sup>116</sup> Monique Dechavassine, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Quelques ω-phényl-ω-carbéthoxy-alcoyl-1-méthyl-4-pipérazines ont été synthétisées. Elles possèdent des propriétés spasmolytiques et analgésiques modérées.

Des propriétés pharmacologiques diverses ont été décrites pour plusieurs composés caractérisés par la présence d'un noyau pipérazine; on relève en effet, dans les séries étudiées, des agents antiparasitaires (¹), hypnotiques ou anticonvulsivants (²), spasmolytiques ou antihistaminiques (³), adrénolytiques (⁴) et curariformes (⁵); plusieurs de ces corps sont actuellement utilisés en thérapeutique humaine. Il nous a semblé intéressant de préparer des dérivés de la pipérazine répondant à la formule générale (I), ci-dessous, qui présente une certaine analogie avec la péthidine (II), dérivé de la pipéridine, connue pour ses propriétés spasmolytiques modérées et surtout pour son pouvoir analgésique.

$$\begin{array}{c|c} -\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_2\,\text{H}_5\\ (\text{CH}_2)_n & n=0,\,1,\,2\,\,\text{et}\,\,3\\ \hline\\ N\\ \text{CH}_3\\ (\text{II})\,\,\text{P\'ethidine}. \end{array}$$

 ω-Phényl-ω-carbéthoxyalcoyl-1-ınéthyl-4-pipérazine.

Les termes pour lesquels n=0, n=2 et n=3 sont obtenus par l'intermédiaire des nitriles. En chauffant pendant 6 h deux molécules de N-méthyl-

(\*) Séance du 1er août 1955.

(2) L. Godman et J. Williams, J. Org. Chem., 18, 1953, p. 815; J. Am. Chem. Soc., 76,

1954, p. 6078; B. Baltzly et coll., J. Am. Chem. Soc., 76, 1954, p. 1165.

(\*) L. W. ROTH, J. Pharmacol., 110, 1954, p. 157.

<sup>(1)</sup> S. Kushner et coll., J. Org. Chem., 13, 1948, p. 144; H. W. Stewart et coll., J. Org. Chem., 18, 1953, p. 1478; R. Baltzly, J. Am. Chem. Soc., 76, 1954, p. 1164; M. Harfenist, J. Am. Chem. Soc., 76, 1954, p. 4991.

<sup>(3)</sup> R. Baltzly et coll., J. Org. Chem., 14, 1949, p. 775; K. M. Beck et coll., J. Am. Chem. Soc., 74, 1952, p. 605; W. Ide et coll., J. Am. Chem. Soc., 76, 1954, p. 1122.

<sup>(5)</sup> R. HAZARD, J. CHEYMOL et coll., Arch. Int. Pharmacodyn., 84, 1950, p. 236.

pipérazine avec le phényl-bromo-acétonitrile (6) dans le benzène, on obtient le dérivé pour lequel n=0. Les termes n=2 et n=3 sont préparés par condensation du 2-chloroéthanol et du 3-chloropropanol avec le phényl-acétonitrile en présence d'amidure de sodium (7); les alcools ainsi obtenus traités par le chlorure de thionyle en présence de pyridine fournissent les dérivés chlorés correspondants qui réagissent dans les mêmes conditions que le premier terme avec la N-méthyl-pipérazine. Ces nitriles sont tous saponifiés par la potasse et l'alcool méthylique par chauffage en tube scellé pendant 15 h à 190°; les acides obtenus sont estérifiés à la manière classique. Le composé où n=1, s'obtient par réaction de la N-méthyl-pipérazine sur le  $\beta$ -chloro-hydratropate d'éthyle.

Les constantes des produits décrits sont consignées dans le tableau.

Les essais pharmacologiques ont montré que ces corps ont des activités spasmolytiques modérées sur l'intestin isolé de cobaye; l'antagonisme vis à vis de l'acétylcholine est, dans cette série, le plus développé pour le terme où n=1 et le moins pour le terme où n=0; l'antagonisme vis à vis de l'histamine est par contre, le plus net pour le terme où n=3.

Ces dérivés diminuent aussi la réflectivité thermoalgésique de la souris, mesurée avec une variante de la méthode de Woolfe et Mac Donald (\*). Leurs activités sont voisines : la dose efficace 50 % (pour un effet liminaire) est, dans chaque cas comprise entre 50 et 100 mg/kg s. c.; cependant pour une dose élevée (250 mg/kg s. c.) l'effet croît lorsque n augmente. Dans les mêmes conditions expérimentales, la péthidine, est de quatre à huit fois plus active (D. E. 50 % = 12,5 mg/kg s. c.); elle permet aussi d'obtenir, à doses plus

<sup>(6)</sup> R. BALTZLY et CASTILLA, U. S. P. 2.630.435.

<sup>(7)</sup> Knowles et Cloke, J. Am. Chem. Soc., 54, 1932, p. 2034.

<sup>(8)</sup> J. JACOB et J. SZERB, Arch. Int. Pharmacodyn., 90, 1952, p. 301; J. JACOB et G. GRASSI-GIALDRONI, Experientia, 9, 1953, p. 264.

élevés, des « analgésies » plus intenses et plus durables que celles réalisées par les doses tolérées de nos dérivés.

Toutefois, la toxicité de ces composés (chez la Souris) est faible, particulièrement pour les deux homologues inférieurs; en outre ils se comportent, à fortes doses, chez le Chien et chez la Souris, non pas comme des dépresseurs, mais comme des stimulants centraux. Ces dernières caractéristiques incitent à de nouvelles synthèses et expériences.

La séance est levée à 15 h 30.

R. C.

## ERRATA.

## (Comptes rendus du 13 juin 1955.)

Note présentée le 6 juin 1955, de MM. Serge Nikitine et Guy Perny, Étude de la dispersion anomale de l'iodure de plomb :

Page 2298, dernière ligne, au lieu de

$$\bar{\delta} = 2e\bar{n}_i = \frac{\lambda_i - \lambda_{i+1}}{\lambda_{i+1} - \lambda_i},$$

lire

$$\bar{\delta}_i = 2 e \bar{n}_i = \frac{\lambda_i \cdot \lambda_{i+1}}{\lambda_{i+1} - \lambda_i}$$

